

Altersbestimmung von Steinmeteoriten

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

Dr. Ernst Schumacher

Altersbestimmung von Steinmeteoriten

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

Dr. Ernst Schumacher



Der Plan und die Experimente zu dieser Arbeit sind am Enrico Fermi-Institute for Nuclear Studies und im Physics-Department der University of Chicago entstanden. Den Herren Prof. Harold C. Urey und Mark G. Inghram danke ich für anregende Diskussionen und Gastfreundschaft.

Während meines USA-Aufenthaltes vom Mai 1954 bis August 1955 war ich im Genusse eines Stipendiums der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“. Die Herren Prof. P. Karrer und K. Clusius standen mir dabei in wohlwollender Weise Pate, wofür ich ihnen bestens danke.

Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Seltenen Erden
aus Steinmeteoriten

Quantitative Bestimmung von Rubidium und Strontium
in Steinmeteoriten mit der massenspektrometrischen
Isotopenverdünnungsmethode

von

Ernst Schumacher



Digitized by the Internet Archive
in 2026

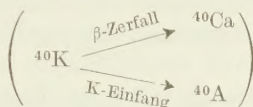
https://archive.org/details/IA41507217_0040

62. Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Seltenen Erden aus Steinmeteoriten

von Ernst Schumacher.

(25. I. 56.)

1. Der Vergleich der isotonen Zusammensetzung von meteoritischem und terrestrischem Material ist besonders aufschlussreich bei radioaktiven Elementen, wie z. B. Kalium



und Rubidium (${}^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta\text{-Zerfall}} {}^{87}\text{Sr}$). Nimmt man an, dass Beta-Zerfall und Einfang eines Elektrons der K-Schale (K-Einfang) vom Gravitationsfeld unabhängig sind, so gibt es keine uns bekannten Kraftfelder, die eine verschiedene Geschwindigkeitskonstante des radioaktiven Zerfalls von ${}^{40}\text{K}$ oder ${}^{87}\text{Rb}$ in den Meteoriten einerseits und in der Erde andererseits bewirken könnten. Findet man also Übereinstimmung der relativen Konzentration dieser Isotope in den beiden Untersuchungsobjekten, so kann man schliessen, dass das sie bildende Material gleichen Ursprungs ist.

Bei stabilen Elementen, bei denen die Konzentration von mindestens einem Isotop im Laufe der Zeit durch radioaktive Prozesse gewachsen ist (z. B. ${}^{87}\text{Sr}$ bei Sr, ${}^{135}\text{Ba}$ bei Ba), lassen sich aus einem solchen Vergleich Anhaltspunkte gewinnen über die Zeit, die zwischen der Differenzierung des meteoritischen und des terrestrischen Materials verstrichen ist. Ausserdem sind Aussagen möglich, die das „Alter“ der chemischen Elemente einzuschränken gestatten¹⁾).

Ein drittes Problem, das durch einen Vergleich der Massenspektren untersucht werden kann, ist der Einfluss der durch kosmische Strahlen erzeugten Neutronen auf die isotope Zusammensetzung von Elementen, die sich durch hohe Neutronen-Einfangsquerschnitte auszeichnen (z. B. einige seltene Erd-Elemente). Da die Meteorite im interplanetaren Raum als Körper ohne Gas-Atmosphäre einige 10^9 Jahre einer ungeschwächten Strahlung ausgesetzt waren, sind erhebliche Änderungen zu erwarten³⁾.

¹⁾ Z. B. C. Patterson, G. Tilton & M. Inghram, Science **121**, 69—75 (1955), berechnen das „Alter“ der Erde aus einem Vergleich der Bleisotope ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$; E. Schumacher, Nature (1956), im Druck.

²⁾ G. J. Wasserburg & R. J. Hayden, Phys. Rev. (im Druck), untersuchen die X-Isotope.

³⁾ F. A. Paneth, P. Reasbeck & K. I. Mayne, Geochim. cosmochim. Acta **2**, 300 (1952), haben eine anomal hohe ${}^3\text{He}$ -Konzentration in Eisenmeteoriten gefunden.

Schliesslich ist die Kenntnis der isotopen Zusammensetzung von meteoritischem K, Rb und Sr erforderlich zur Altersbestimmung dieser Körper mit Hilfe des ^{40}K — ^{40}Ar - und des ^{87}Rb — ^{87}Sr -Zerfalls⁴⁾.

2. Alle genannten Elemente kommen in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-5} g/g ($\text{K} \sim 10^{-3}$ g/g) in Steinmeteoriten⁵⁾ vor und müssen zur massenspektrometrischen Analyse in möglichst reinem Zustand daraus isoliert werden. Die Oberflächenionisation (surface ionization), die besonders von *Inghram* und seiner Schule zu einer wichtigen Methode für die Massenspektrometrie von Elementen ohne leicht flüchtige Verbindungen entwickelt worden ist⁶⁾, erfordert nur Substanzmengen von 10^{-12} bis 10^{-6} g. Es ist daher möglich, schon mit 1 g der seltenen und kostbaren Meteorite eine Isotopenanalyse durchzuführen, falls die chemische Aufarbeitung μg -Quantitäten rein zu extrahieren gestattet.

In dieser Arbeit wird über Versuche berichtet, K, Rb, Sr, Ba und Seltene Erden mit Hilfe der Ionentausch-Chromatographie aus Meteoriten zu isolieren, während in der nächsten⁷⁾ die quantitative Bestimmung sowie die Massenanalyse von Rb und Sr beschrieben werden. Die isotope Zusammensetzung der übrigen Elemente wird in anderem Zusammenhang diskutiert werden.

3. Das Hauptproblem bei der Isolierung von Mikrogramm-Quantitäten ist die Verunreinigung durch Staub sowie durch die benutzten chemischen Geräte und Chemikalien. Ausser bei Kalium ist Staub wegen der geringen Häufigkeit der betreffenden Elemente nicht gefährlich, wie eine optische Analyse zeigt. Bei jeder Operation wird aber so gut wie möglich staubfrei gearbeitet. Pyrexglas enthält nach *Herzog et al.* ca. $5 \times 10^{-5}\%$ Sr⁸⁾. In den Hauptversuchen werden deshalb ausschliesslich Geräte aus Polyäthylen und Polystyrol verwendet. Die Aufschlüsse erfolgen in Pt-Schalen. Am schwersten ist die Verunreinigung durch Chemikalien zu vermeiden. Deshalb muss man die pro Gramm Meteoritensubstanz eingesetzte Menge auf ein Minimum beschränken und die Aufarbeitungsmethode dementsprechend wählen.

4. Folgender Weg hat sich dazu am besten bewährt: Ein HF-HClO_4 -Aufschluss liefert eine saure Lösung der Meteoritensubstanz. Diese wird der Kationentauschchromatographie an Dowex 50 unterworfen. Sowohl für die Alkali- wie für die Erdalkali- und seltenen Erdionen gibt es selektive Elutionsmittel, die eine gute Trennung

⁴⁾ Vgl. ¹⁾ sowie *G. J. Wasserburg & R. J. Hayden*, Phys. Rev. **97**, 86 (1955); *E. Schumacher*, Z. Naturforschg. (im Druck).

⁵⁾ Vgl. z. B. *H. E. Suess & H. C. Urey*, Rev. Mod. Physics (im Druck).

⁶⁾ *M. G. Inghram*, Mass-Spectroscopy in Physics Research, National Bureau of Standards, Circ. 522 (1953).

⁷⁾ *E. Schumacher*, Helv. **39**, 538 (1956).

⁸⁾ *L. F. Herzog, W. H. Pinson, M. M. Backus, L. Strickland & P. M. Hurley*, Ann. Progr. Rep. 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

schon in kurzen Säulen erreichen lassen⁹). Dabei müssen aber verschiedene Chemikalien und Puffer angewendet werden, die nur unter grossem Aufwand so rein herzustellen sind, wie es zu diesem Zweck nötig ist. Deshalb wird nur 2,5–3-n. HCl als Elutionsmittel eingesetzt. Diese Konzentration ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

1) Der hohe Eisengehalt von ca. 30% der Steinmeteorite stört nicht (vgl. exp. Teil), da das Fe^{3+} als Chlorokomplex vorliegt, nicht haftet und daher kurz hinter der Elutionsmittelfront ausgewaschen wird. Analog verhält sich Al^{3+} , das etwas nach dem Eisen erscheint.

2) Die Alkaliionen unter sich würden besser getrennt mit einer etwa 0,5–1-n. HCl; bei dieser kleineren Konzentration tauschen die Erdalkali- und Erdionen aber nur schwer aus. Die verwendete Konzentration ist daher ein Kompromiss und liefert mit einer minimalen Lösungsmittelmenge die erforderliche Trennung aller gewünschten Elemente. Auf die Anwendung differentiellen Auswaschens mit steigender Säurekonzentration wird verzichtet. Die pH-abhängige Quellung, die sich beim verwendeten Dowex 50 zwischen 3-n. HCl und Wasser um 15% ändert, würde die Verteilungskurven verzerren.

3) Eine Kolonnenlänge von 50 cm und eine Elutionsgeschwindigkeit von 8,5 ml/cm² h ergibt mit 3-n. HCl eine befriedigende Trennung, wie Fig. 1 und 2 zeigen.

Zur Bestimmung der Verteilungskurven wird für Na, K und Ca Flammenphotometrie herangezogen. Rb und Cs werden nicht völlig voneinander getrennt. Es genügt daher, Cs mit Hilfe des radioaktiven ^{137}Cs (β , γ ; $T_{1/2} = 37$ a)¹⁰) zu indizieren und die damit lokalisierten Fraktionen auf Rb zu untersuchen. Cs stört das Massenspektrum von Rb nicht. Sr wird mit ^{89}Sr (β ; $T_{1/2} = 54$ d)¹¹) oder ^{90}Sr (β ; $T_{1/2} = 27$ a)¹²) markiert und die Seltenen Erden mit ^{90}Y (β ; $T_{1/2} = 61$ h), das ungefähr die Mitte ihrer Verteilungskurven kennzeichnet. Ba wird genügend sicher interpoliert.

Man erhält bei 25° und mit den im exp. Teil näher charakterisierten Bedingungen folgende ungefähren Elutionsvolumina für die Maxima der Verteilung der Ionen:

Sr = 1	Fe 0,1	K 0,38	Ca 0,73	Y 1,28
	Na 0,25	Cs 0,55	Sr 1	

5. Experimentelle Durchführung. *Die Proben:* Forest City: Ein breccierter, sphärischer Bronzit-Chondrit aus dem American Meteorite Museum, Winslow, Arizona (H. H. Ninninger); Pasamonte: Ein basaltischer Eucrit-Achondrit, ebenfalls von H. H. Ninninger; Bustee: Ein chondritischer Enstatit-Achondrit, Bustit. Die Probe stammte von Herrn Dr. C. Frondel vom Mineralogical Museum der Harvard University.

⁹) F. C. Nachod, Ion Exchange, New York 1949; W. Buser, Helv. **34**, 1635 (1951); L. T. Aldrich, J. R. Doak & G. L. Davis, Amer. J. Sci. **251**, 877 (1953).

¹⁰) Dieses Isotop wurde mir freundlicherweise überlassen von Prof. N. Nachtrieb, INS Univ. of Chicago.

¹¹) Stammte vom Oak Ridge National Laboratory.

¹²) Wurde freundlicherweise von Dr. George Reed, Univ. of Chicago und Argonne National Laboratory, zur Verfügung gestellt.

Probenvorbereitung: Das grobzerkleinerte Meteoritenmaterial wird im Diamantmörser bearbeitet, bis es quantitativ durch ein Seidentuch mit mehr als 200 Maschen/inch in einem Polyäthylenbecher geht. Dem sorgfältig vermengten Pulver werden Proben von ca. 1 g entnommen.

Aufschluss: Ca. 1 g Meteorit wird in einer Pt-Schale mit etwa 3 ml 3-n. HCl angefeuchtet, dann fügt man eine bekannte Menge der stabilen Indikatoren für Rb, Sr und Ba in wässriger Lösung zu, falls man eine quantitative Bestimmung durchführen will, und dampft zur Trockne ein. Der Silikataufschluss erfolgt durch langsames Abdunsten von zweimal 5 ml Flussäure (47%), und schliesslich mit einem Gemisch von HF, HClO₄ 1:1. Die Perchlorsäure wird abgeraucht und das Material in etwa 30 ml 3-n. HCl aufgenommen. Gewöhnlich ist dann Zentrifugieren nötig, da ein kleiner (< 1%) schwarzer Rückstand verbleibt. Dieser löst sich teilweise beim Behandeln mit 6-n. HCl oder durch Wiederholen des HF/HClO₄-Abrauchens. Die vereinigten Lösungen werden mit gemessenen Mengen ⁸⁹Sr und ¹³⁷Cs Leitisotopen (beide aus der U-Spaltung) versetzt und der Ionentauschchromatographie unterworfen.

Das Kationen-Tauscherharz: Dowex 50, 8% vernetzt, Korngrösse 37–74 μ . Dieses Harz wird zunächst aktiviert durch 1 Std. Erhitzen in verdünnter Natronlauge; nachher wird es aufgeköcht mit einer ca. 0,1-m. Lösung von Komplexon III und, nach Auswaschen, mit einer 0,1-m. Ammoniumuramil-diacetat-Lösung, um Schwermetalle, Erdalkalien und Na zu entfernen. Schliesslich wird es solange mit 6-n. HCl gewaschen, bis keine NH₄-Ionen mehr nachgewiesen werden können. Das so präparierte Harz wird in 3-n. HCl aufgeschlämmt und in Schichten von 8 cm Höhe in einem Polyäthylenrohr von 70 cm Länge und 16 mm i. D. sedimentieren gelassen, bis ca. 50 cm Höhe erreicht sind. Vor der ersten Trennung wäscht man mit mindestens je 30 Kolonnenvolumen 6-n. HCl und 3-n. HCl.

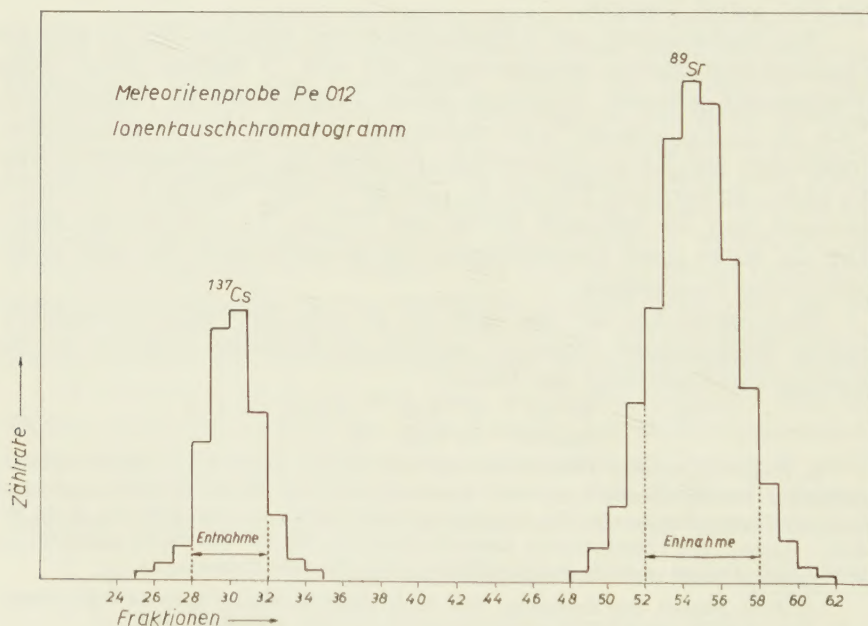


Fig. 1.

Elutionskurve einer Lösung von ca. 1 g Steinmeteorit an Dowex 50–8 X, Korngrösse 37–74 μ . Elutionsmittel 3-n. HCl; Kolonne: 50 cm lang, 16 mm i. D.; Durchlaufgeschwindigkeit 15 ml/h, Temp. 25°. Abszisse: Nummer der Fraktion, Volumen pro Fraktion ca. 7 ml. Ordinate: Zählrate in willkürlichen Einheiten.

1. Verfahren: Die Meteoritenlösung in 3-n. HCl wird vorsichtig auf den Kolonnenkopf aufgetragen. Nachdem alles eingesickert ist, spült man die Wände mit wenigen ml 3-n. HCl nach, lässt versickern und füllt dann bis oben mit 3-n. HCl. Eine Polyäthylenflasche dient als Reservoir für das Elutionsmittel (3-n. HCl). Der automatische Fraktionensammler fängt alle $\frac{1}{2}$ h etwa 7 ml Flüssigkeit in einem Lusteroid-Röhrchen auf. Nachdem etwa 70 Röhrchen gefüllt sind, wird die Trennung abgebrochen. Unter den angewendeten Bedingungen erscheint das Fe^{3+} ca. bis zur 10. Fraktion. Die Alkalimetalle sind in den Röhrchen 10–33 verteilt; das Ca erscheint nach Röhrchen 40 und das Sr bei 52. Darauf folgen die Seltenen Erden, das Y bei Röhrchen 70. Von den Sr und Rb/Cs-haltigen Fraktionen wird je 1 ml entnommen, in einem flachen Schälchen zur Trockne eingedunstet und die Zählrate unter einem GM-Zählrohr ermittelt. Fig. 1 zeigt typische Elutionskurven für die dem ^{137}Cs und dem ^{89}Sr zukommenden Aktivitäten. Eine allfällig erforderliche Unterscheidung der beiden Strahlungen kann sehr einfach durch Al-Absorber erfolgen. Fig. 2 gibt eine Probetrennung mit ^{90}Sr als radioaktivem Leit isotop wieder, die in einer kleineren, für andere Proben bestimmten Säulen durchgeführt worden ist. Die ^{90}Y -Aktivität ist im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{90}Sr . Die kleinere Intensität rührt von der Zeitdifferenz her, die zwischen Trennung und Auszählen liegt und die zum Wachsen des ^{90}Sr -Maximums und zur Verminderung des ^{90}Y -Maximums führt.

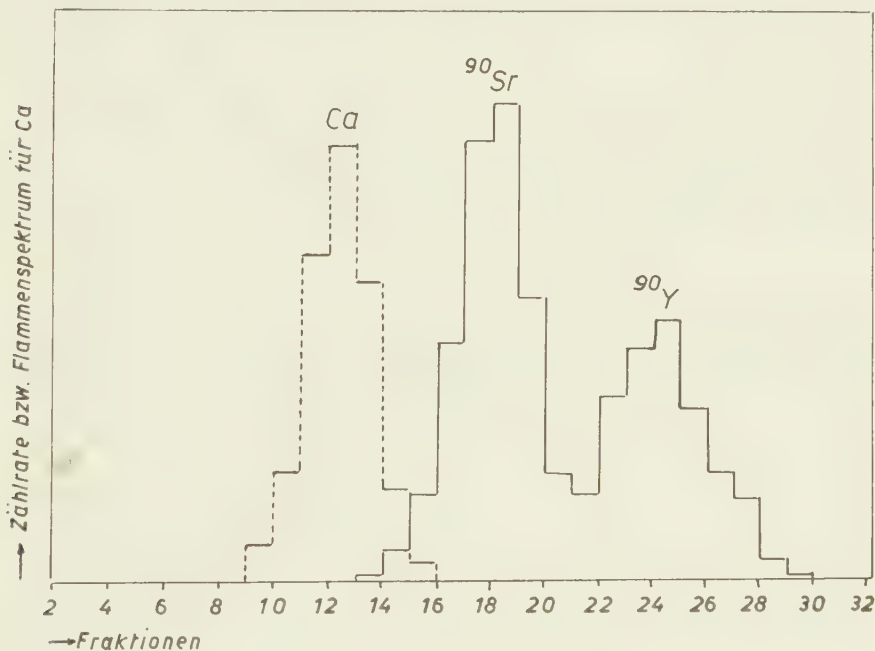


Fig. 2.

Elutionskurve bei einer Probetrennung von 1 mg Ca, und 1 mg Sr unter Zugabe von ^{90}Sr als Leit isotop. Harz und Elutionsmittel wie bei Fig. 1. Kolonne 13 cm lang, 6 mm i. D.; Durchlaufgeschwindigkeit 23 ml/h. Die Ca-Bestimmung erfolgt durch Flammenphotometrie, diejenige von ^{90}Sr und ^{90}Y durch Auszählen.

2. Verfahren: Durchschnittliche Chondrite enthalten ungefähr 30% Eisen. Man kann beobachten, dass je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung das Fe^{3+} in Form verschiedener Chlorokomplexe vorliegt. Diese benötigen verschiedene Elutionsvolumina (1–3 Elutionsbanden), und eine allerdings sehr kleine Eisenverunreinigung kann unter Umständen sogar noch in den Sr-Fraktionen gefunden werden. In diesem Fall ist es nötig,

noch eine zweite Trennung in einer kleinen Kationtauschsäule durchzuführen oder das Fe^{3+} mit NH_3 auszufällen und zu zentrifugieren. In einigen Versuchen wird das Eisen zuerst entfernt mit Hilfe einer 3 cm langen Säule von Dowex 1—10 X, 37—74 μ Korngrösse, Anionentauscher. In 10-n. HCl geht der Fe-Chlorokomplex schon in der obersten Schicht quantitativ an das Harz¹³⁾. Al^{3+} , die Alkali- und Erdalkalitionen werden leicht ausgewaschen. Das Eluat wird eingedampft, in 3-n. HCl aufgenommen und wie unter 1) weiter behandelt. In der Fe^{3+} -freien Lösung werden reine Fraktionen erhalten.

Nach jeder Trennung wird die Kolonne mit je 20 Säulenvolumina 6-n. HCl und 3-n. HCl ausgewaschen. Ausserdem wird vermieden, dass nacheinander Proben ganz verschiedener isotoper Zusammensetzung getrennt werden. Aber auch in einem solchen Fall ist beim geschilderten Verfahren kein „Gedächtnis“ festzustellen.

Die Mittelfractionen der gewünschten Elemente werden in einer Pt-Schale eingedampft. Der Rückstand ist kaum sichtbar und dunkel gefärbt vom herausgelösten Harz. Dieses wird durch kurzes Glühen verascht und die Elemente daraus mit ein paar Tropfen HCl herausgelöst und in einem Polyäthylenschälchen (Stopfen von Pulvergläsern) zur Trockne eingedunstet. Eine gute Trennung liefert kaum sichtbare Spuren eines weissen Salzes. Die Zählrate ergibt ein Mass für die Ausbeute, die leicht bei 80% gehalten werden kann.

Reagentien: Wasser: Destilliertes Wasser vom Institut wird in einer Glaskolonne destilliert und in einer Polyäthylflasche (PF) abgefüllt. Nachher erfolgt Destillation aus einer Quarz-Kolonne mit hohem Sprüh-Aufsatz. Das quarz-destillierte Wasser (QW) wird in PF aufbewahrt.

Salzsäure: In einer Quarzkolonne wird konstant siedende Säure bester analytischer Reinheit destilliert und in einer PF aufgefangen. Aus dieser ca. 6-n. HCl werden verdünntere mit QW, konzentriertere durch Einleiten von HCl-Gas hergestellt.

Ammoniak: In QW in einer PF wird NH_3 -Gas eingeleitet.

Flussäure, Perchlorsäure: Beste Qualität von *Baker*. Analysen von *Herzog et al*⁸⁾. ergeben im Rückstand von je 30 ml weniger als $10^{-8}\%$ Sr.

6. Diskussion. *Kalium:* Das radioaktive Isotop ^{40}K hat nach *Nier*¹⁴⁾ eine terrestrische Häufigkeit von 0,0119%. Seine Bestimmung erfordert sehr weitgehende Entfernung von Ca. Berücksichtigt man, dass in chondritischen Steinmeteoriten $\text{Ca}/\text{K} \cong 12$ und $^{40}\text{Ca} = 96,97\%$, so ergibt sich $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{K} = 10^5$. Soll das ^{40}Ca das Messergebnis nicht beeinträchtigen, so muss seine Emission weniger als 1% derjenigen von ^{40}K betragen, was eine Abreicherung des Ca um einen Faktor grösser als 10^7 erfordert. Dies vermag die Ionentauschtrennung bei unseren Bedingungen in einem Arbeitsgang nicht zu erreichen. Bei der Messung im Massenspektrometer erfolgt aber eine zusätzliche Abreicherung des Ca, das erst bei einer viel höheren Temperatur als das K emittiert. Dabei sind Trennfaktoren von 10^4 — 10^6 ohne weiteres zu erreichen. Auf die Reinheit des isolierten K gibt die Grösse des ^{44}Ca -Maximums einen Hinweis ($^{44}\text{Ca} = 2,06\%$). Bei der Empfindlichkeit unserer Messungen konnte ^{44}Ca nicht festgestellt werden, woraus folgt, dass $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca} > 20$.

Über die Verunreinigung durch terrestrisches Kalium haben wir keine direkte Kenntnis, die durch Isotopenverdünnung zu erbringen

¹³⁾ G. E. Moore & K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950).

¹⁴⁾ K. T. Bainbridge & A. O. Nier, Prel. Rept. No. 9, Nucl. Sci. Ser., Natl. Res. Council (1950).

wäre. Die maximale Verunreinigung durch die eingesetzten Reagentien beträgt aber weniger als 1% der isolierten K-Menge.

Rubidium, Strontium: In zwei Blindversuchen wurden 4 μg ^{87}Rb -angereichertes Rubidium und 30 μg ^{84}Sr -angereichertes Strontium mit den gleichen Mengen Reagentien behandelt, die für den Aufschluss von 1 g Meteorit erforderlich sind. Nachher erfolgte Zusatz der Leit-isotope ^{137}Cs bzw. ^{89}Sr und Kationentauschchromatographie. Die isotope Zusammensetzung war sowohl bei Rb wie bei Sr nach diesen Versuchen unverändert. Hieraus folgt unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Messung, dass die Verunreinigung $< 0,05 \mu\text{g}$ Rb bzw. $< 0,1 \mu\text{g}$ Sr beträgt. Die radioaktiven Indikatoren, die als „trägerfrei“ geliefert worden waren, wurden ebenfalls durch Isotopenverdünnung unabhängig je auf Rb- und Sr-Gehalte geprüft. Es war keine Verunreinigung grösser als 0,01 μg Rb bzw. Sr beobachtbar.

Barium und Seltene Erden: Die Prüfung der Reagentien ergab keine störenden Verunreinigungen. Eine Isotopenverdünnung wird jedoch noch ausgeführt.

7. Schlussfolgerung. Die isolierten Elemente erwiesen sich als geeignet für die massenspektrometrische Analyse. Es konnten keine störenden Begleiter festgestellt werden. Die quantitativen Bestimmungen von Rb und Sr durch Isotopenverdünnung (vgl. ⁷⁾) waren innerhalb ± 1 bis 2% reproduzierbar, was beweist, dass die beschriebene Extraktionsmethode einwandfrei ist.

Diese Arbeit ist am Institute for Nuclear Studies der University of Chicago ausgeführt worden. Ich möchte Herrn Prof. *Harold C. Urey* für die unvergessliche Gastfreundschaft herzlich danken. Ebenso sehr bin ich der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“ zu Dank verpflichtet, die mir meinen USA-Aufenthalt ermöglicht hat. Für Hilfe im Labor bin ich Dr. *George Edwards* und Mrs. *Jeanne Ingersoll* dankbar.

SUMMARY.

The recovery of K, Rb, Sr, Ba and rare earth elements from stony meteorites for massspectrometric measurements is described. The purity necessary for this purpose is achieved by ion-exchange chromatography on specially treated Dowex 50 resin, and by careful purification of all reagents used. Isotope dilution is used for checking the contamination. This is found to be smaller than the limit of detection of the massspectrometer.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

63. Quantitative Bestimmung von Rubidium und Strontium in Steinmeteoriten mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsmethode

von Ernst Schumacher.

(25. I. 56.)

1. Altersbestimmungen an Steinmeteoriten mit Hilfe des radioaktiven Zerfalls von $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ erfordern eine möglichst genaue Bestimmung des Rubidium-Strontium-Verhältnisses in diesen Körpern. Die Emissionsspektralanalyse, die von *Ahrens, Pinson & Kearns*¹⁾, sowie von *Pinson, Ahrens & Franck*²⁾ zur Bestimmung von Spurenelementen in Meteoriten herangezogen worden ist, liefert Ergebnisse, die bis um Faktoren 2 unsicher sein können³⁾, da Vergleichsproben zur Standardisierung fehlen. Seitdem durch die elektromagnetischen Separatoren angereicherte Isotope fast aller Elemente erhältlich geworden sind⁴⁾, erweist sich zur Analyse im Bereich unter 10^{-5} g die Isotopenverdünnungsmethode als das genaueste Verfahren⁵⁾. Deshalb haben *Aldrich* und Mitarbeiter⁶⁾, sowie *Tomlinson & Das Gupta*⁷⁾ für Altersbestimmungen an Mineralien diese Technik verwendet. Bei Meteoriten sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als sowohl Rb wie Sr nur in einer Konzentration von $10^{-7} - 10^{-5}$ g/g vorliegen. Gelingt es aber, diese kleinen Mengen rein zu isolieren⁸⁾, so sind die Voraussetzungen zur Anwendung dieser Methode gegeben und eine Reproduzierbarkeit von $\pm 1 - 2\%$ ist erreichbar.

Das Prinzip des Verfahrens ist kurz folgendes⁵⁾: Die gemessene Intensität des Ionenstromes eines bestimmten Isotops ist im Massenspektrometer mit guter Näherung proportional seiner Menge in der untersuchten Probe. Um diese Menge zu bestimmen, muss der Proportionalitätsfaktor ermittelt werden. Dazu braucht man „Eichsignale“, die durch die Intensitäten der Isotope einer bekannten, bei-

¹⁾ *L. H. Ahrens, W. H. Pinson & M. M. Kearns*, *Geochim. cosmochim. Acta* **2**, 229 (1952).

²⁾ *W. H. Pinson, L. H. Ahrens & M. L. Franck*, *Geochim. cosmochim. Acta* **4**, 251 (1953).

³⁾ *L. F. Herzog & W. H. Pinson*, *Meetg. Amer. Geol. Soc. Washington* **1955**, Comm. 31.

⁴⁾ Z. B. von Stable Isotope Branch (Director Dr. C. P. Keim), Oak Ridge, National Laboratory.

⁵⁾ Vgl. *M. G. Inghram*, *J. physical Chemistry* **57**, 809 (1953); *Amer. Rev. Nucl. Science* **4**, 81 (1954); *H. v. Bullar*, *Naturw.* **42**, 90 (1955).

⁶⁾ *L. T. Aldrich*, *Geol. Soc. Amer. 65th Ann. Meeting* **1952**; *L. T. Aldrich & G. L. Davis*, *Bull. geol. Soc. Amer.* **64**, 379 (1953).

⁷⁾ *R. A. Tomlinson & A. K. Das Gupta*, *Can. J. Chemistry* **31**, 909 (1953).

⁸⁾ *E. Schumacher*, *Helv.* **39**, 531 (1956).

gemischten Menge des gleichen Elementes, aber verschiedener isotoper Zusammensetzung, geliefert werden. Das Überlagerungsspektrum der Mischprobe erlaubt dann Bestimmung der Menge des Elementes in der unbekannten Probe. Eine quantitative Isolierung ist dazu nicht nötig, d.h. das Ergebnis ist unabhängig von der Ausbeute der Aufarbeitung, vorausgesetzt, dass sich die Eichisotope⁹⁾ völlig mit der Probe gemischt haben.

Die Genauigkeit des Resultats einer solchen Bestimmung hängt natürlich vom Mischungsverhältnis ab, das möglichst nahe gleich 1 sein soll. Ausserdem sollen die Eichisotope eine vom normalen Element möglichst verschiedene Häufigkeitsverteilung besitzen.

2. Experimentelle Durchführung.

21) Zusammensetzung der verwendeten Eichisotope: *Rubidium*: Dr. L. F. Herzog, Geological Department, Mass. Inst. of Techn., war so freundlich, uns einige mg des Rb-Indikators als Chlorid zu überlassen. Dieses Material stammte ursprünglich von der Calutron-Gruppe des Oak Ridge National Laboratory (Stable Isotope Branch, Director: Dr. C. P. Keim).

Analyse $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$:	<i>Herzog</i> ¹⁰⁾	Oak Ridge	Unsere Messung	Gew. Rb
	8,829	8,634	$8,640 \pm 0,030$	0,3860 ¹¹⁾

Es wird eine Lösung in reinstem Wasser (vgl. ⁸⁾) hergestellt, die ca. 0,1 $\mu\text{g At/ml}$ enthält. *Strontium*: Das Präparat in Form von SrCO_3 stammt von Oak Ridge, sample 679 (a).

Analyse $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$:	<i>Herzog</i> ¹²⁾	Oak Ridge	Unsere Messung	Gew. Sr ¹¹⁾
	1,500	1,489	$1,530 \pm 0,010$	0,00683

Lösung: ca. 0,1 $\mu\text{g At/ml}$.

22) Kalibrierung der Lösungen der Eichisotope: 1. Einwägen: Auf einer Mikrowaage werden je etwa 1,5 mg RbCl und SrCO_3 eingewogen und gelöst in etwa 100 ml Wasser und etwas HCl ; Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen.

2. Isotopenverdünnung: Durch Auflösen und exaktes Verdünnen von genau gewogenem RbCl und SrCO_3 gewöhnlicher isotoper Zusammensetzung in Mengen von 1 g werden Lösungen ungefähr derselben Konzentration hergestellt, wie die Eichisotopen-Lösungen. Mischen gleicher Volumina, Bestimmung des Massenspektrums des Rb wie Sr erlaubt aus der bekannten Menge n_c des normalen Elementes die Ermittlung der Konzentration der Eichisotope. Diese Kalibrierungsmethode wird für die diskriminationsfreie Auswertung verwendet (vgl. 5).

23) Der Zusatz der Eichisotope erfolgt am Anfang der chemischen Aufarbeitung, wie in der vorhergehenden Arbeit geschildert⁸⁾. Da das Meteoritenmaterial dabei in Lösung geht, ist völlige Mischung leicht erreichbar. Nach der Ionentausch-Chromatographie fällt das Rb oder Sr in Form des Chlorids an und wird bis zur massenspektrometrischen Messung in einem Polyäthylenstopfen aufbewahrt.

⁹⁾ Im angelsächsischen Schrifttum macht man eine Unterscheidung zwischen den als „tracers“ bezeichneten radioaktiven Leit isotopen (Indikatoren) und den „spikes“ genannten, zur Isotopenverdünnungsanalyse verwendeten stabilen (oder langlebigen) Isotopen. Hier wird für die letzteren der Ausdruck „Eichisotope“ verwendet, der ihre Funktion bezeichnet, und manchmal der Ausdruck „Indikator“.

¹⁰⁾ L. F. Herzog, Meetg. on Mass-Spectrometry, May 23–27, 1955, San Francisco.

¹¹⁾ A. O. Nier, Physical Rev. **77**, 789 (1950); K. T. Bainbridge & A. O. Nier, Prelim. Rep. 9, Nucl. Sci. Ser. Nat. Res. Council, 55 pp. (1950).

¹²⁾ L. F. Herzog, W. H. Pinson, M. M. Bachus, L. Strickland & P. M. Hurley, Ann. Progr. Rep. 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

24) Massenspektrometrische Messungen: *Instrument*: Zur Verfügung steht ein richtungsfokussierendes Instrument mit 60°–30 cm-Radius magnetischem Analysator, das Prof. Mark G. Inghram im Physics Department, Eckhardt Hall, University of Chicago, entwickelt hat¹³⁾. Die Ionenquelle: Für feste Proben in der Grösse < 10⁻⁶ g kommt nur die Oberflächenionisation (surface ionization) in Frage. Die Probe wird dazu in wenigen Tropfen verd. HCl gelöst und ein Tropfen enthaltend ca. 0,5 µg Sr oder 0,05 µg Rb auf ein Ta-Bändchen von 0,75 mm Breite aufgetragen, das in den austauschbaren Kopf der Ionenquelle eingebaut ist. Dieses Auftragen geschieht mit einer fein ausgezogenen Polyäthylen-Spitze an einer Injektionsspritze, mit der man die Grösse eines Tropfens wegen der schlechten Benetzung besser dotieren kann als mit einer Glaspipette. Der Tropfen verdunstet unter einer Infrarotlampe. Da das Oxyd für Sr stabiler emittiert als das Chlorid¹²⁾, wird auf den kaum sichtbaren Salzfleck auf dem Ta-Bändchen 1 Tropfen verdünnte NH₄-Oxalat-Lösung gegeben und ebenfalls eingedunstet. Nachher erhitzt man das Bändchen langsam bis das NH₄-Oxalat wegsублиmiert. Das zurückbleibende Sr-Oxalat wird kurze Zeit auf Rotglut erhitzt, wobei es das Oxyd liefert. Gleichzeitig überzieht sich das Ta mit einer Oxydschicht, die die Austrittsarbeit für Elektronen erhöht und daher nach folgender Beziehung¹⁴⁾

$$n^+/n^0 = \exp [e(w - \Phi)/kT]$$

die Emission der positiven Ionen verbessert; Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten n^+/n^0 , dass ein Atom oder eine Molekel als positives Ion oder neutrale Partikel von einer Oberfläche verdampft, ist im wesentlichen bestimmt durch die Differenz zwischen der Austrittsarbeit w für Elektronen aus der Oberfläche und dem Ionisationspotential Φ der Partikel, und durch die Temperatur T . e ist die Elementarladung, k die Boltzmann'sche Konstante. Bei einer Beladung von ca. 10⁻⁶ g SrO und einer Temperatur von ca. 1200° C (entspricht 2,2 Amp durch das Bändchen; Temperatur pyrometrisch durch ein Quarzfenster gemessen) erhält man einen Ionenstrom von ⁸⁸Sr von etwa 10⁻¹² Amp (Verstärkungsfaktor des Elektronenvervielfachers etwa 10³–10⁴), der in dieser Stärke 8 Std. lang fliesst. Bei plausiblen Annahmen über die optische Durchlässigkeit des Systems erhält man $n^+/n^0 \simeq 10^{-2}$, was einer Austrittsarbeit von 5,1 V entspricht, anstelle des für polykristallines, reines Ta angegebenen Wertes von 4,19 V. Für Rb eignet sich das Chlorid gut zur Emission, die wegen des kleineren Ionisationspotentials von 4,18 V (Sr 5,69 V)¹⁵⁾ schon bei 600° C (1,2 Amp) reichlich ist.

Das Ta-Bändchen und die Kovarhalterungen werden nur für eine Messung verwendet. Es hat sich bei einem Versuch gezeigt, dass auch auf einem Bändchen, das bis zur Erschöpfung der Emission betrieben worden war, nach Auftragen einer ganz anderen isotopen Mischung ein mit der Zeit stark veränderliches Spektrum erhalten wird.

Der Kollektor: ist einfach und stellt die erste Dynode eines 10-stufigen 2% Ag-Mg-Sekundärelektronenvervielfachers dar. Der Ausgang wird an ein Vibrating Reed Elektrometer angeschlossen; es wird die direkte Integrationsmethode verwendet¹⁶⁾. Die Ausgangsspannung des Elektrometers wird auf einem Speedomax-Recorder (Leeds & Northrup) registriert und das Spektrum durch Verändern des Magnetfeldes bei konstanter Beschleunigungsspannung von 4000 V erzeugt. Die geringe Änderung in der ⁸⁷Sr-Häufigkeit erfordert Ausnützung der höchstmöglichen Genauigkeit des Instrumentes. Dazu ist nötig:

1. Grosse Stabilität der Emission. Diese ist hauptsächlich bedingt durch die Reinheit der Probe und des Ta-Bändchens. Bereits kleine Fe³⁺-Spuren in der Probe verschlechtern die Stabilität besonders stark. Das Ta-Band wird vor der Messung mindestens 5 Std. im Hochvakuum bei einer Temperatur ausgeglüht, die wesentlich höher als die höchste Arbeitstemperatur in der Ionenquelle ist. Ein gut sichtbarer Salzbelag auf dem Ta-Band, entsprechend mehreren µg Salz, führt nicht zu stabiler Emission. Die besten Resultate werden erhalten mit etwa 0,5 µg Sr und 0,05 µg Rb.

¹³⁾ M. G. Inghram & R. J. Hayden, Handbook on Massspectroscopy, Nucl. Sci. Ser. Rep. No. 14 (1954), p. 15.

¹⁴⁾ M. G. Inghram & R. J. Hayden, l. c. ¹³⁾, p. 30.

¹⁵⁾ G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Publ. 1944.

¹⁶⁾ M. G. Inghram & R. J. Hayden, l. c. ¹³⁾, p. 45.

2. Reines Spektrum. Da Rb bei 1200° C etwa 10⁸mal besser ionisiert wird als Sr, ist eine grosse Abreicherung von Rb nötig, damit die Verunreinigung bei der Masse 87 nicht stört. Auch die sorgfältigste chemische Trennung und ein ausgeheiztes Ta-Band geben stets eine Rb-Emission. Diese lässt sich aber in den meisten Fällen vor der Sr-Emission erschöpfen. Es werden keine Spektren ausgewertet, bei denen das ⁸⁵Rb-Maximum mehr als 10% des ⁸⁴Sr-Maximums natürlichen Strontiums ausmacht, was zu einer Korrektur von –0,014% im ⁸⁷Sr-Maximum führt. Diese war nur bei einer Messung nötig, bei der das Rb hartnäckig zurückblieb. Bei der Untersuchung des analysenreinen gewöhnlichen Sr wurde beim ⁸⁴Sr ein Isobar gefunden von wenig erhöhter Masse. Das hohe Auflösungsvermögen von 1:1000 des verwendeten Apparates erlaubte, die beiden Maxima sauber zu trennen, so dass keine Störung auftrat. Obwohl die Analyse der Sr-Isotope schon mit einem Auflösungsvermögen von 1:200 zuverlässig ausgeführt werden kann¹⁷⁾, zeigt dieses Beispiel, dass zusätzliche Reserve sehr von Nutzen sein kann. Auf der Fig. 1 ist ein unretouchiertes Spektrum von mit ⁸⁴Sr-Indikator versehenem Meteoritenstrontium wiedergegeben.

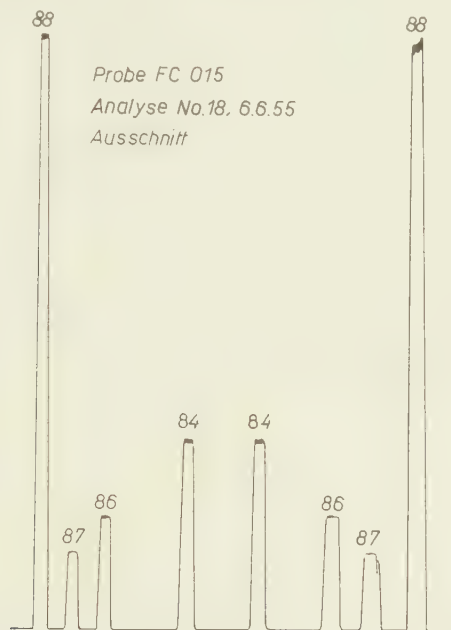


Fig. 1.

Unretouchierter Ausschnitt aus der Aufnahme des Massenspektrums Nr. 18, Probe FC 015, die aus meteoritischem und Eich-Strontium besteht. Die Ordinate gibt die Intensität der Ionenströme in willkürlichen Einheiten. Das Spektrum wurde durch Veränderung des Magnetfeldes erhalten. In der Mitte wird die Feldänderung umgekehrt.

3. Kleine statistische Schwankungsbreite. Der auf den Kollektor auffallende Ionenstrom von 10⁻¹³–10⁻¹⁷ Amp besitzt statistische Schwankungen, die trotz grosser Zeitkonstante (ca. 0,3 sec) des Ausgangsverstärkers nicht ganz verschwinden. Dazu kommt der thermische Untergrund aller Zwischenstufen. Erhöhung der Signalintensität und Ausdehnung der Beobachtungszeit sind die üblichen Mittel, den Einfluss statistischer Schwankungen zu vermindern. Dem ersten ist durch die Bedingungen in der Ionenquelle und im Auffänger eine Grenze gesetzt. Die Beobachtungszeit lässt sich dagegen verlängern. Um

¹⁷⁾ Z.B. L. T. Aldrich und Mitarb., Ann. Rep. Carnegie-Inst. Washington, DTM 1953/54, 55.

z. B. einen Strom von 10^{-17} Amp auf $\pm 1\%$ genau zu messen, muss man 2 Min. lang beobachten. Die übliche Registriergeschwindigkeit, bei der ein Maximum weniger als 5 sec beobachtet wird, ist nur zulässig, wenn Ströme $> 10^{-15}$ Amp miteinander verglichen werden, falls man sie auf etwa $\pm 0,5\%$ genau kennen will. Man kann nun, wie das Herzog et al.¹²⁾ machen, das Spektrum etwa 150mal registrieren und auf die erhaltenen Messwerte die statistische Fehlertheorie anwenden. Es ist aber zu beachten, dass zu den statistischen Schwankungen infolge diskontinuierlicher Struktur der Ströme noch langsamere und grössere Schwankungen hinzukommen, die durch makroskopische Änderungen der emittierenden Oberfläche bedingt sind. Solche sind oft von einer Dauer, die etwa dem Überfahren einer Linie entspricht und lassen sich daher nicht erkennen. Es ist deshalb nicht gerechtfertigt, sie auf die gleiche Weise statistisch zu behandeln, da sie erst über viel grössere Beobachtungszeiten als zufällig angesehen werden dürfen. Die Messungen in dieser Arbeit sind daher folgendermassen ausgeführt worden: Man bleibt auf dem flachen Maximum eines Isotops, bis man den statistischen Fehler klein genug gemacht hat, geht dann möglichst schnell auf das Maximum des damit zu vergleichenden Isotops über, verfährt dort ebenso und wechselt nachher mehrere Male. Dadurch erhält man eine über Zeiten von etwa 20 Min. fast kontinuierliche Registrierung, aus der es sofort ersichtlich ist, wenn sich eine Störung ausserhalb der statistischen Schwankungen ereignet. Die effektive Beobachtungszeit beträgt über 90%, während sie bei Herzog et al.¹²⁾ 50% nicht erreicht. Je zwei Paare aus dem Sr-Isotopengemisch werden in dieser Weise gemessen und die Messreihen in verschiedener Reihenfolge mindestens zweimal wiederholt. Man erhält dadurch die Isotopenverhältnisse mit einem Fehler von ungefähr $\pm 0,2\%$. Es werden durchschnittlich 15 Messungen eines Verhältnisses durchgeführt. Der in Tab. I angegebene Fehler ist der mittlere Fehler der Einzelmessung. Fig. 2 zeigt eine unretouchierte Messreihe zweier Isotope.

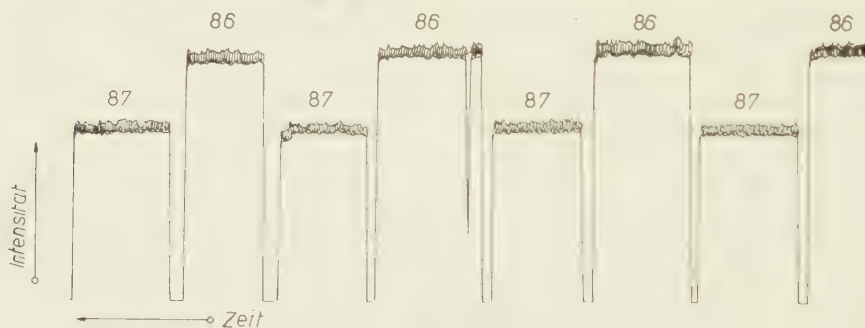


Fig. 2.

Messreihe des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses.

Unretouchierter Ausschnitt aus der Aufnahme des Massenspektrums Nr. 21, Probe Pe 011. Aus solchen Messreihen werden die Isotopenverhältnisse bestimmt. Die Intensität ist hier sehr klein, so dass die statistischen Schwankungen der Ströme auf dem flachen Scheitel der Massenlinien gross erscheinen.

Diskrimination: Die erhaltenen Isotopenverhältnisse sind, besonders bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV), nicht frei von systematischen Fehlern.

1. Diskrimination im Instrument: Sie ist bei Oberflächenionisation vernachlässigbar, da kein Magnetfeld in der Quelle eine Vorzerlegung verursacht.

2. Diskrimination des SEV¹⁸⁾: In erster Näherung müssen die Isotopenverhältnisse mit der Wurzel aus dem reziproken Massenverhältnis multipliziert werden.

3. Diskrimination bei der Oberflächenionisation: Eine statistische Untersuchung der über mehrere Emissionsstunden aufgenommenen Daten einer Probe ergibt keine signifikante Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von der Zeit (vgl. dagegen¹⁷⁾).

¹⁸⁾ M. G. Inghram & R. J. Hayden, l. c. ¹³⁾, p. 42; W. Koch & W. Walcher, Rev. Sci. Instr. **22**, 1028 (1951).

4. Diskrimination bei der chemischen Aufarbeitung: Die Ionentauschchromatographie vermag Isotopenverhältnisse zu verschieben¹⁹⁾. Bei der verwendeten Kolonnenlänge konnte aber bei Rb kein solcher Effekt beobachtet werden zwischen zwei Proben, die bei der Rb-Fraktion bzw. bei der Sr-Fraktion (sehr kleine Spuren, Ordnung 10^{-11} g) entnommen worden sind.

Vibrating Reed und Recorder werden auf Linearität geprüft und geben Abweichungen, die kleiner sind als 0,5%. Die Hochohmwiderstände am Eingang des Vibrating Reeds sind auf fehlende Polarisierbarkeit hin geprüft.

Der Druck in der Ionenquelle beträgt 10^{-6} mm, jener des Analysators 10^{-7} mm im Betrieb.

3. Auswertung der Isotopenverdünnungsanalysen.

M. G. Inghram hat in zwei zusammenfassenden Artikeln einschlägige Fragen diskutiert⁵⁾. Im folgenden wird am Fall des Rb und an dem des Sr gezeigt, wie die Diskrimination eliminiert werden kann unter der Annahme, dass sie zeitlich konstant ist.

Symbolik:

n_s	Gramm-Atome, gAt der Probe, unbekannt.	
n_t	gAt Eichisotope (Indikator).	
n_c	gAt normales Rb oder Sr, die zur Kalibrierung der Eichisotope benützt werden.	
x, u	Molenbruch eines Isotops	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in meteor. bzw. norm. Rb oder Sr,} \\ \text{im Indikator Rb oder Sr,} \\ \text{bei der meteor. Isotopenverdünnungsanalyse bzw.} \\ \text{Indikatorkalibrierung.} \end{array} \right.$
y		
z, w		
X_{ik}, U_{ik}	Verhältnis von Isotop i zu Isotop k	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in meteor. bzw. norm. Rb oder Sr,} \\ \text{im Indikator Rb oder Sr,} \\ \text{bei der meteor. Isotopenverdünnungsanalyse bzw.} \\ \text{Indikatorkalibrierung.} \end{array} \right.$
Y_{ik}		
Z_{ik}, W_{ik}		

Es gilt:

$$\begin{aligned} (n_s + n_t) \cdot z &= n_s \cdot x + n_t \cdot y \\ (n_t + n_c) \cdot w &= n_t \cdot y + n_c \cdot u \end{aligned} \quad (1)$$

$$n_s = n_t \cdot \frac{z - y}{x - z} \quad \text{und} \quad n_t = n_c \cdot \frac{u - w}{w - y}, \quad (2)$$

so dass

$$n_s = n_c \cdot \frac{u - w}{w - y} \cdot \frac{z - y}{x - z}. \quad (3)$$

Infolge der Diskriminierung dürfen die gemessenen Intensitäten nicht einfach proportional den Molenbrüchen gesetzt werden. Bei Verwendung von Intensitätsverhältnissen lassen sich aber die Diskriminationsfaktoren immer dann eliminieren, wenn das zu analysierende Material die gleiche isotope Zusammensetzung besitzt wie das in der Kalibrierung verwendete.

Fall Rubidium: Schreibt man (1) noch für das andere Isotop an und bildet den Quotienten beider Ausdrücke, so erhält man mit der Definition: $x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = u_1 + u_2 \equiv 1$:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{12} - W_{12}}{W_{12} \cdot Y_{12}} \cdot \frac{Z_{12} - Y_{12}}{X_{12} - Z_{12}} \cdot \frac{1 + X_{12}}{1 + U_{12}}. \quad (4)$$

¹⁹⁾ *F. H. Spedding*, Vortrag an der Gordon Research Conference on the Chemistry and Physics of Isotopes, Meriden (N.H.), 11—15 July 1955; *F. H. Spedding, J. E. Powell & H. J. Svec*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1393 (1955).

Falls $X_{12} = U_{12}$, lassen sich an Stelle der Molenbruchverhältnisse die gemessenen Intensitätsverhältnisse einführen, da Zähler und Nenner durch den Diskriminationsfaktor dividiert werden können.

Für Rb ist im Laufe meiner Versuche ein Vergleich von terrestrischem und meteoritischem Material durchgeführt worden. Die isotope Zusammensetzung ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Somit ergibt sich für die Rb-Analysen folgende Formel, in die nur gemessene Grössen eingehen:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{12} - W_{12}}{W_{12} - Y_{12}} \cdot \frac{Z_{12} - Y_{12}}{X_{12} - Z_{12}}. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck bleibt selbstverständlich unverändert bei einer Vertauschung der Isotope. $n_c/\text{ml} = 0,07723 \mu\text{gAt Rb/ml}$.

Fall Strontium: Meteoritisches und „normales“ Strontium sind nicht gleich zusammengesetzt. Man erhält daher folgenden Ausdruck:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{14} - W_{14}}{W_{14} - Y_{14}} \cdot \frac{Z_{14} - Y_{14}}{X_{14} - Z_{14}} \cdot \frac{1 + X_{14} + X_{24} + X_{34}}{1 + U_{14} + U_{24} + U_{34}}. \quad (6)$$

Der letzte Faktor ist bei kleinen radiogenen Strontium-Gehalten von 1 nur wenig verschieden. Setzt man an Stelle der Molenbruchverhältnisse die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Ionenströme, so genügt daher eine rohe Diskriminationskorrektur, z. B.

$$X_{14} = \frac{I_{88\ 84} \cdot I_{87\ 86}}{I_{86\ 84} \cdot I_{87\ 88}}.$$

Das Verhältnis 14 bedeutet hier $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$. Da ein an ^{84}Sr angereicherter Indikator benutzt wird, ist die Genauigkeit am grössten bei Verwendung dieser Verhältnisse. $n_c = 0,09740 \mu\text{gAt Sr/ml}$.

Die Massen von Rb und Sr sind natürlich zu bestimmen aus:

$$\begin{aligned} m_{\text{Rb}} &= n_{\text{s(Rb)}} \cdot A_{\text{Rb}} \\ m_{\text{Sr}} &= n_{\text{s(Sr)}} \cdot A_{\text{Sr}} \end{aligned} \quad \text{wobei } A = \text{Atomgewicht der gemessenen Probe.}$$

4. Ergebnisse und Diskussion.

Die Wahl der untersuchten Steinmeteorite erfolgte im Hinblick auf Rb-Sr-Altersbestimmungen und wird in jenem Zusammenhang diskutiert. Ihre Herkunft ist in der vorangehenden Arbeit⁸⁾ angegeben.

„Forest City“ ist ein Chondrit, gehört also zu der häufigsten Gruppe von Steinmeteoriten, die eine recht konstante chemische Zusammensetzung aufweisen, wie die Diskussion von H. C. Urey & H. Craig²⁰⁾ zeigt.

„Pasamonte“, ein basaltischer Eucrit-Achondrit, besteht aus zwei gut unterscheidbaren Fraktionen: aus grauen, harten Fragmenten (Pe 1), die in eine weisse, bröckelnde Masse (Pe 0) eingebaut sind. Diese beiden Fraktionen wurden gesondert aufgearbeitet und untersucht.

Die massenspektrometrischen Messungen sind auf Tab. I zusammengestellt. Tab. II und III geben die Resultate der Isotopenverdünnungsanalysen wieder. q = Anzahl ml Eichisotopen-Lösung. Tab. IV enthält die Daten zur Kalibrierung der Eichisotope.

²⁰⁾ H. C. Urey & H. Craig, *Geochim. cosmochim. Acta* **4**, 36–82 (1953); vgl. H. E. Suess & H. C. Urey, *Rev. Mod. Physics*, im Druck.

Tabelle I.
Massenspektrometrische Messungen (unkorrigiert für Massendiskrimination).

Strontium					
Nr.	Probe	88/87	88/86	88/84	
1	Norm. Sr	11,61 $\pm$ 0,043	8,120 $\pm$ 0,031	142,3	$\pm$ 1,0
2	Eichisotope	3,452 $\pm$ 0,016	2,122 $\pm$ 0,011	0,6386	$\pm$ 0,0023
6	Eichisotope, Kalibr.	7,238 $\pm$ 0,060	4,654 $\pm$ 0,029	2,348	$\pm$ 0,020
24	FC 012	11,19 $\pm$ 0,07	8,440 $\pm$ 0,060	149,1	$\pm$ 1,8
7	FC 013	6,142 $\pm$ 0,071	4,033 $\pm$ 0,028	1,682	$\pm$ 0,029
4	FC 014	5,732 $\pm$ 0,044	3,686 $\pm$ 0,031	1,468	$\pm$ 0,012
18	FC 015	7,590 $\pm$ 0,047	5,170 $\pm$ 0,032	3,066	$\pm$ 0,019
21	Pe 011	12,16 $\pm$ 0,08	8,345 $\pm$ 0,060	148,9	$\pm$ 2,2
22	Pe 111	12,24 $\pm$ 0,08	8,425 $\pm$ 0,082	149,6	$\pm$ 2,2
19	Pe 012	13,96 $\pm$ 0,07	7,375 $\pm$ 0,074	18,09	$\pm$ 0,12
20	Pe 112	12,91 $\pm$ 0,12	7,160 $\pm$ 0,050	15,71	$\pm$ 0,34
5	Sr-Blindvers.	3,385 $\pm$ 0,056	2,081 $\pm$ 0,039	0,632	$\pm$ 0,012
26	¹³⁷ Cs: Sr-Wert	—	—	0,637	$\pm$ 0,020
27	⁸⁹ Sr: Sr-Wert	—	—	0,657	$\pm$ 0,020

Rubidium					
Nr.	Probe	87/85	Nr.	Probe	87/85
25	Norm. Rb	0,3824 $\pm$ 0,0015	16	Pe 021	6,274 $\pm$ 0,038
14	Eichisotope	8,538 $\pm$ 0,039	20	Pe 121	5,856 $\pm$ 0,060
28	Eichisotope, Kalibr.	1,840 $\pm$ 0,016	33	Rb-Blindvers.	8,21 $\pm$ 0,2
29	Eichisotope, Kalibr.	3,078 $\pm$ 0,008	31	¹³⁷ Cs: Rb-Wert	8,64 $\pm$ 0,1
13	FC 021	2,491 $\pm$ 0,085	32	⁸⁹ Sr: Rb-Wert	8,39 $\pm$ 0,2
15	FC 022	1,953 $\pm$ 0,011			

Tabelle II.
Strontium-Analysen.

Probe	Einwaage g	q	Z ₁₁	n _s	n _s , g
FC 013	1,6602	3,89	0,5809	0,2305	0,1389 $\pm$ 0,0014
FC 014	1,4287	4,09	0,6656	0,1925	0,1350 $\pm$ 0,0010
FC 015	1,0255	1,00	0,3186	0,1396	0,1360 $\pm$ 0,0012
Pe 012	0,7374	1,00	0,0716 ₃	0,803	1,08 $\pm$ 0,02
Pe 112	0,7112	1,00	0,0774 ₆	0,727	1,022 $\pm$ 0,02

Tabelle III.
Rubidium-Analysen.

Probe	Einwaage g	q	Z ₁₂	n _s	n _s , g
FC 021	2,1028	2,00	2,518	0,0966	0,0458 $\pm$ 0,0008
FC 022	1,0255	0,667	1,977	0,0470	0,0458 $\pm$ 0,0008
Pe 021	0,7374	0,667	6,347	0,00431	0,00585 $\pm$ 0,0006
Pe 121	0,7112	0,667	5,924	0,00549	0,00771 $\pm$ 0,0008

Tabelle IV.
Kalibrierung der Eichisotope.

<i>Sr</i>	$U_{14} = 0,00686 \pm 0,0002$	<i>Rb</i>	$U_{12} = 0,3872 \pm 0,002$
	$Y_{14} = 1,530 \pm 0,010$		$Y_{12} = 8,640 \pm 0,039$
	$W_{14} = 0,4162 \pm 0,0030$		$W_{12} = 1,862 \pm 0,016$

In Tab. V sind die Mittelwerte der Messungen aufgeführt:

Tabelle V.

	$\mu\text{g Sr/g}$	$\mu\text{g Rb/g}$	Rb/Sr atomares Verhältnis
Forest City . .	$11,9_7 \pm 0,2_6$	$3,91 \pm 0,0_8$	$0,335_4$
Pasamonte 0 . .	$94,7 \pm 1,8$	$0,50_0 \pm 0,0_5$	$0,0054_2$
Pasamonte 1 . .	$89,5 \pm 1,7$	$0,65_8 \pm 0,0_7$	$0,0075_5$
Für Forest City gefunden durch Emissionsspektrographie:	Sr $\mu\text{g/g}$	Rb $\mu\text{g/g}$	Rb/Sr atomares Verhältnis
<i>Pinson, Ahrens & Franck</i> ²⁾ . . .	15*)	6*)	0,39
<i>Ahrens, Pinson & Kearns</i> ¹⁾ . . .	—	6	
<i>Edwards & Urey</i> ²¹⁾ (flammenphotometrisch)	—	6	
*) Auf metallfreier Basis berechnet.			

Für Pasamonte liegen noch keine anderen Rb-Sr-Messungen vor. Hingegen lassen sich folgende Daten zur Stütze der gefundenen Resultate anführen:

1. Aus den Analysen von *G. Kunz*²²⁾ (FC) und *W. Foshag*²³⁾ (Pe) für Ca, denjenigen von *G. Edwards & H. C. Urey*²⁴⁾ für Na und K und unseren für Sr, Rb ergibt sich für:

	FC	0	Pe	1	0	Pe FC	1
Ca/Na	1,47	18,7		17,3	12,8		11,8
Ca/K	12,1	141		129	11,6		10,6
Ca/Rb	2580	1,08		$1,50 \times 10^5$	58,9		41,6
Sr/Rb	3,06	189		136	62,5		45,5
Ca/Sr	845		795			0,944	

Das Ca/Sr-Verhältnis ist in beiden Meteoriten annähernd gleich, so dass die Alkalimetalle und besonders das Rb in Pe gegenüber den

²¹⁾ *G. Edwards & H. C. Urey*, *Geochim. cosmochim. Acta* **7**, 155 (1955).

²²⁾ *G. Kunz*, *Amer. J. Sci.* **40**, 320 (1890).

²³⁾ *W. Foshag*, *Amer. J. Sci.* (3) **35**, 374 (1938).

²⁴⁾ *G. Edwards, H. C. Urey & J. Ingersoll*, *Compiled Na, K-analyses of meteorites*, preprint 1955.

Erdalkalien stark abgereichert erscheinen, wie es typisch ist für „basaltische“ Achondrite (*Urey & Craig*²⁰). Die Verhältnisse Ca/Na, K, Rb (11,8; 10,6 und 41,6) geben roh die Reihenfolge der Flüchtigkeit der Alkalimetalloxyde wieder (geschätzt aus Siedepunkten der Alkalihalogenide und der Stabilität der Metasilikate). Der Unterschied in den beiden Fraktionen des Pasamonte liegt bei Na und K in derselben Richtung wie bei Rb.

2. Der ⁸⁷Sr-Gehalt beider Fraktionen ist tiefer als irgendein bis jetzt gemessener Wert. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem kleinen Rb/Sr-Verhältnis.

5. In einer an anderem Orte erscheinenden Arbeit wird diskutiert, unter welchen Voraussetzungen aus diesen Messungen das Alter der untersuchten Meteorite berechnet werden kann²⁵).

Zur Ermittlung der kosmischen Häufigkeit von Rb und Sr sind weitere Messungen an möglichst vielen Meteoriten nötig. Analoge Bestimmungen der Häufigkeit von Ba und der seltenen Erden sind im Gange.

Diese Arbeit ist im Physics Department, Eckhardt Hall, University of Chicago, ausgeführt worden. Ich möchte Herrn Prof. *Mark G. Inghram* herzlich danken, dass ich bei ihm die Technik der Oberflächen-Ionisation lernen konnte und sein hervorragendes Massenspektrometer für meine Messungen verwenden durfte.

Diese Arbeit ist unterstützt worden durch Grant G 785 von der *National Science Foundation*.

Ich bin der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“ zu vielem Dank verpflichtet für die Ermöglichung meines USA-Aufenthaltes. Den Herren Dr. *R. Porter* & *P. Schissel* danke ich für Hilfe im Labor.

SUMMARY.

Age determination of meteoritic material by the Rb-Sr-method requires accurate knowledge of the Rb-Sr-abundances. This is accomplished by the mass-spectrometric isotope-dilution technique. The experimental procedure is described in some detail and attention is called to various precautions necessary for this type of work. The evaluation of isotope-dilution results has often been done wrongly. A complete derivation is therefore given which allows to eliminate discrimination of the mass-spectrometer. The results are discussed in comparison with those of other authors.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

²⁵) *E. Schumacher*, Z. f. Naturforschg. (im Druck).

Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode

von

Ernst Schumacher

Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode

Von ERNST SCHUMACHER *

Institute for Nuclear Studies, USA, University of Chicago, Chicago, Ill.

(Z. Naturforschg. 11 a, 206–212 [1956]; eingegangen am 28. Januar 1956)

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse erfolgt eine auf $\pm 2\%$ genaue Bestimmung von aus Steinmeteoriten isoliertem Rb und Sr. Diese Messungen erlauben mit der Ermittlung des radiogenen ^{87}Sr -Gehaltes eine Altersbestimmung, die $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^9$ a ergibt. Die zur Auswertung nötigen Modellvorstellungen über die Geschichte der Proben werden diskutiert. Der Vergleich mit anderen Datierungen erlaubt kritische Bemerkungen über die Halbwertszeit von ^{87}Rb . Ein neuer oberer Grenzwert von $6,75 \pm 0,03\%$ für die „primordiale“ Häufigkeit von ^{87}Sr wird erhalten.

Um das Problem des Alters der Meteorite hat sich besonders PANETH und seine Schule durch Ermittlung des Uran- und Thorium-, sowie des radiogenen Heliumgehalts von Eisenmeteoriten verdient gemacht¹. In den letzten Jahren sind massenspektrometrische Analysenmethoden für 10^{-6} bis 10^{-12} g Substanz entwickelt worden². Diese haben es ermöglicht, alle für Alter der Ordnung 10^9 a verwendbaren Radioaktivitäten für die Datierung von Steinmeteoriten heranzuziehen und eine vorher nicht erreichte Genauigkeit zu erzielen. Eine Reihe von Beiträgen geben die folgenden Resultate.

abhängigen Meßwerten wertvolle Anhaltspunkte zu ihrer Interpretation.

1. Diskussion der Voraussetzungen

Das *Experiment* besteht in der Bestimmung der folgenden drei Größen:

N : Atomare Häufigkeit des radioaktiven Isotops in Meteoriten,

N_r : Atomare Häufigkeit des radiogenen Isotops im Meteoriten,

λ : Zerfallskonstante des instabilen Isotops:

$$\lambda(t - t_0) = \ln((N + N_r)/N). \quad (1)$$

Zur Interpretation des Zeitintervalls $t - t_0$ als Alter des Körpers muß man Annahmen machen über

1. die Struktur der Zeit,
2. die Exaktheit des radioaktiven Zerfallsgesetzes,
3. die Zeitabhängigkeit der Naturkonstanten,
4. die Definierbarkeit eines „Anfangs“, also eines zeitlichen Nullpunkts t_0 des Meteoriten und
5. die Geschichte der Probe.

Die *Struktur der Zeit*, mit der (1) interpretiert wird, ist natürlich dieselbe, die der Bestimmung der Zerfallskonstanten zugrundeliegt, also unsere (NEWTONsche) Lokalzeit. Ob diese adäquat ist, hängt von der Wahl des kosmologischen Modells ab. Die *Extra-*

Autoren	Zerfallsschema	Alter in 10^9 a
PATTERSON et al. (1953, 1955) ³	$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	4,5
GERLING und PAVLOVA (1951) ⁴		0,5–3
WASSERBURG und HAYDEN (1955) ⁵	$^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$	4,66; 4,82
THOMSON und MAYNE (1955) ⁶		1,8–3,6
REASBECK und MAYNE (1955) ⁷	^{238}U ^{235}U ^{232}Th } $- ^4\text{He}$	1,2–3,2
Diese Arbeit	$^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$	4,7

Die Verwendung verschiedener Radioaktivitäten zur Datierung der gleichen Körper ergibt außer un-

* Jetzt am Chemischen Institut der Universität Zürich.

¹ W. J. ARROL, R. B. JACOBI und F. A. PANETH, *Nature*, Lond. **149**, 235 [1942].

² Vgl. MARK G. INGRAM, *Mass-Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Stand. Circ. **522**, 151 [1953].

³ C. C. PATTERSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 151 [1955]; *Proc. Conf. Nucl. Proc. in Geol. Settings*, Williamsbay (Wisc.) 1953, p. 36.

⁴ K. K. GERLING u. T. G. PAVLOVA, *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **77**, 85 [1951].

⁵ G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, *Phys. Rev.* **97**, 86 [1955] sowie unpubl. Messungen 1955.

⁶ S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 169 [1955].

⁷ P. REASBECK u. K. I. MAYNE, *Nature*, Lond. **176**, 186 [1955].

polation über 10^9 a setzt weiterhin voraus, daß die einfache Form (1) exakt ist, daß also z. B. in

$$d \ln N / dt = \lambda + \mu t + \nu t^2 \dots$$

alle Koeffizienten $\mu = \nu = \dots = 0$ sind.

Während die Annahmen 1. und 2. die Ergebnisse verschiedener Altersbestimmungsmethoden gleichermaßen beeinflussen, ist das anders für die folgenden.

BLACKETT und andere⁸ haben darauf hingewiesen, daß eine *Zeitabhängigkeit der Naturkonstanten* die Geschwindigkeit einer α - oder β -Desintegration verschieden beeinflussen muß. Während die Zerfallsrate der α -Prozesse praktisch konstant bleiben würde, ergäbe sich für die β - und K-Einfang-Prozesse ein Zerfallsgesetz der Form: $d \ln N / dt = c / \sqrt{t}$. Der Vergleich der Resultate von einer im wesentlichen auf α -Prozessen beruhenden Methode (U, Th—Pb Zerfall) mit denjenigen der K—A (β , K-Einfang) und der Rb—Sr (β)-Methoden setzt deshalb der zeitlichen Veränderung dieser Konstanten Grenzen, die um so enger sind, je kleiner die relative Zeitdifferenz zwischen den α - und β -Messungen ist.

Besonders spezifisch sind 4. und 5. von der Wahl der Methode abhängig. Der *zeitliche Nullpunkt* für das Alter wird gewöhnlich als das Datum gesetzt, bei dem der feste Körper die letzte Kristallisation erfahren hat. Hierbei wird angenommen, daß a) die Dauer der Bildung dieses Zustandes aus dem unmittelbar vorhergehenden Zustand $\ll (t - t_0)$ ist und b) die gesetzmäßige Zunahme der Menge des Tochterelementes nur in unveränderten festen Phasen vor sich geht. Der Teil b) ist für gasförmige Tochterisotope im wesentlichen richtig (He, A, Rn), weil ihr Verlust durch Diffusion in einer flüssigen Phase oder bei einer Umkristallisation um Größenordnungen höher wäre. Beim Sr kann man Annahme b) nicht ohne weiteres machen, wie noch genauer ausgeführt wird. Hingegen vermag man der prinzipiellen Unmöglichkeit auszuweichen, den „Anfang“ eines Dinges zu definieren, mit einer verallgemeinerten Fassung von a): Alle Vorgänge, die von der ursprünglichen, chemisch anderen Zusammensetzung der Materie zur heutigen Struktur und Zusammensetzung der Meteorite geführt haben, sind in einer Zeit abgelaufen, die kurz ist gegen $t - t_0$. In diesem Sinne wollen wir zum mindesten den „Zeitpunkt“ ihrer Entstehung auffassen.

Die Bestimmung von $N_r = N_{r,t} - N_{r,t_0}$ erfordert die Kenntnis der atomaren Häufigkeit N_{r,t_0} des radiogenen Isotops zur Zeit der Bildung des Meteoriten. Bei den $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$ - und U—He-Methoden wird $N_{r,t_0} = 0$ angenommen (b). Bei den anderen Zerfallsprozessen setzt die Ermittlung von N_{r,t_0} zwei Meteorite mit verschiedenem Gehalt N des radioaktiven Isotops voraus, die „zur gleichen Zeit“ entstanden sind aus Materialien, die die gleiche relative Häufigkeit des radiogenen Isotops aufwiesen⁹. — Die zwei unabhängigen Messungen ergeben dann das Alter und N_{r,t_0} . Diese Werte sind um so genauer, je stärker N differiert in den beiden Meteoriten. Eine Probe mit $N = 0$ ist am günstigsten, da dann die Annahme der Kogenese nicht erforderlich ist. Gleiche relative Häufigkeit des radiogenen Isotops in dem die Proben bildenden Material ist nur zu erwarten, wenn dieses vorher nicht oder nur während einer vergleichsweise sehr kurzen Zeit mit dem radioaktiven Element in Berührung war, oder überall die gleiche relative Menge davon enthielt. Die Bildung der Meteorite bestand aus Differenzierungsvorgängen, die z. B. das Rb/Sr-Verhältnis lokal änderten, die Massenspektren dieser Elemente aber nicht veränderten. Von diesen zwei Proben ist also zu verlangen: Die beiden Meteorite müssen aus Materie mit dem gleichen x_{r,t_0} [Atombruch des ^{87}Sr ; $x_{r,t_0} = (N^{87}_{\text{Sr}}) / (N^{84}_{\text{Sr}} + N^{86}_{\text{Sr}} + N^{87}_{\text{Sr}} + N^{88}_{\text{Sr}})$] durch verschiedene Differenzierungsvorgänge in bezug auf R (Verhältnis von Rb zu Sr) und ungefähr zur gleichen Zeit entstanden sein.

Von der *Geschichte* der Meteorite seit ihrer Bildung berühren uns hier nur Ereignisse, die eine Veränderung des Rb-Sr-Inventars bewirkt haben könnten zu einem Zeitpunkt $t_1 - t_0 \approx t - t_0$. Gl. (1) gilt natürlich nur, wenn das untersuchte System geschlossen ist in bezug auf das Mutter- und Tochterisotop über die in Frage kommende Zeit.

2. Modelle für eine Rb-Sr-Altersbestimmung an Meteoriten

Nach Gl. (1) gilt für ein geschlossenes System:

$$\begin{aligned} (N^{87}_{\text{Sr}})_{r,t} &= (N^{87}_{\text{Rb}})_t (e^{\lambda(t-t_0)} - 1) \\ &= (N^{87}_{\text{Sr}})_t - (N^{87}_{\text{Sr}})_{t_0} = (N_{\text{Sr}})_t - (N_{\text{Sr}})_{t_0} \end{aligned}$$

⁸ P. M. S. BLACKETT, Nature, Lond. **144**, 30 [1939]; F. G. HOUTERMANS u. P. JORDAN, Z. Naturforsch. **1**, 125 [1946]; E. TELLER, Phys. Rev. **73**, 801 [1948]; P. A. M. DIRAC, Nature, Lond. **139**, 323 [1937]; P. JORDAN u. P. MÜLLER, Z. Naturforsch. **2a**, 1 [1947].

⁹ Vgl. die Methode zur Ermittlung des Alters der Erde von C. C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON u. M. INGRAM, Phys. Rev. **92**, 1234 [1953]; C. C. PATTERSON, G. TILTON u. M. INGRAM, Science **121**, 69 [1955].

Mit den Definitionen

$$(N_{\text{Sr}})_{\text{f}} = x(N_{\text{Sr}})_{\text{i}}, \quad (N_{\text{Sr}})_{\text{f}} = x_0(N_{\text{Sr}})_{\text{i}_0},$$

$$(N_{\text{Rb}})_{\text{f}} = y(N_{\text{Rb}})_{\text{i}}, \quad R = (N_{\text{Rb}})_{\text{f}} / (N_{\text{Sr}})_{\text{f}}$$

erhält man ¹⁰

$$\frac{x - x_0}{1 - x_0} = y R (e^{\lambda(t-t_0)} - 1). \quad (2)$$

Aus den Messungen an zwei Meteoriten ergibt sich dann

$$x_0 = (x_2 R_1 - x_1 R_2) / (R_1 - R_2), \quad (3)$$

$$\lambda(t - t_0) = \ln \left[1 + \frac{x_1 - x_0}{y R_1 (1 - x_0)} \right]. \quad (4)$$

Zur Interpretation der aus Gl. (3) und (4) ermittelten Werte der ursprünglichen ⁸⁷Sr-Häufigkeit und des „Alters“ muß man bestimmte Modelle der Entstehung und Geschichte der gemessenen Meteorite annehmen. Wir betrachten dazu einen Vorgang, an dem wir die wesentlichen Punkte diskutieren können.

Zur Zeit t_1 existiere das Material, aus dem sich die Meteorite gebildet haben, als homogene Masse (d. h. Inhomogenitäten klein gegenüber Probengröße) in bezug auf Rb-Sr-Verteilung, also z. B. in geschmolzenem Zustand. Daraus entstehen feste Phasen verschiedener R -Werte, die nun für Rb und Sr als geschlossene Systeme anzusehen sind. Gln. (1) und (2) gelten für jede solche Phase einzeln und daher auch für eine beliebige Probe, die viele verschiedene Phasen umfassen kann. Die meisten Steine meteorite sind hochgradig komplexe Aggregate, die selten homogene Bereiche von $> 1 \text{ cm}^3$ aufweisen. Diese Inhomogenitäten müssen z. Tl. aus Schmelzprozessen (z. B. Chondren), z. Tl. aus mechanischer Zerkleinerung und Vermengung hervorgegangen sein ¹¹. Entnimmt man zur Zeit t_2 zwei Proben aus demselben Meteoriten, die von der Größe der Inhomogenitäten sind, also zwei mineralogisch gut unterscheidbare Fraktionen, so findet man wahrscheinlich verschiedene R -Werte und dementsprechend verschiedene ⁸⁷Sr-Häufigkeiten. Die Kombination der Resultate erlaubt nach Gl. (3) und (4) Bestimmung eines Wertepaares (x_0, t) , das nun Zeit und Zusammensetzung beim letzten Differenzierungsprozeß angibt. Dieser Fall ist verwirklicht in unserem

Modell 1: Zwei Meteorite A und B gehen zur Zeit t_0 mit einer relativen Konzentration x_0 von ⁸⁷Sr aus einem Differenzierungsprozeß hervor (z. B. in einem Asteroiden ¹²), der ein verschiedenes Rb/Sr-Verhältnis bewirkt. Sie bilden seit dieser Zeit geschlossene Systeme. Dann ist das Alter nach Gl. (4) die Zeit seit dieser Differenzierung und das Ergebnis ist unabhängig von der Probenahme an den Meteoriten.

Modell 2: Die beiden Meteorite entstehen mit der gleichen Zusammensetzung x_0 und R . Meteorit A passiert zur Zeit t_1 auf einer stark exzentrischen Bahn ein sehr nahes Perihel und wird durch die Sonne auf die Schmelztemperatur erhitzt. Dabei entsteht durch Diffusion und Konvektion eine homogene Rb-Sr-Verteilung. Beim Erstarren bilden sich wieder verschiedene Phasen mit unterschiedlichen R -Werten. Zur Zeit t_2 wird aus beiden Meteoriten — B hat sich nicht verändert in der Zwischenzeit — eine kleine Probe herausgenommen, die verschiedene R -Werte ergeben. In diesem Fall ist eine Interpretation der aus Gl. (4) bestimmten Zeit als „Alter“ nur möglich, wenn $t_1 - t_0 \ll t_2 - t_1$, andernfalls erhält man nicht $t_2 - t_0$, sondern $t_2 - t_1$ und x_{t_1} . Ist eine Erhitzung auf mindestens 1200°C eingetreten, so sublimiert Rb_2O gegenüber SrO bevorzugt weg, ähnlich dem Prozeß, den man angenommen hat zur Erklärung der anomal hohen Konzentration der Erdalkalimetalle in basaltischen Achondriten ¹¹. Auch dann gilt dieselbe Bedingung für die Interpretierbarkeit des „Alters“.

Falls bei Modell 1 einer der beiden Meteorite zur Zeit t_1 einen Homogenisierungsprozeß ohne Veränderung des Rb-Sr-Inventars durchläuft, wird die Zeitregistrierung nicht zerstört. Jedoch muß die untersuchte Probe nun repräsentativ für den ganzen Körper sein. Dies kann man z. B. auf folgende zwei Arten erreichen: Man zerkleinert eine große Menge des Materials und nimmt eine durchschnittliche Probe (häufige Meteorite) oder es werden zwei kleine, möglichst verschiedene, Proben genommen (bei seltenen Meteoriten), um einen Eindruck zu gewinnen über die maximale Variation des R -Wertes. Ist die Variation klein, so kann man annehmen, daß man repräsentative Proben analysiert.

¹⁰ Die Resultate dieser Arbeit, die von Prof. H. C. UREY an der II. Conference on Nucl. Proc. in Geol. Settings (9. Sept. 1955) in University Park (Pa.) vorgetragen worden sind, wurden damals irrtümlicherweise ohne den Faktor $1/(1-x_0)$ ermittelt und sind daher um 70% zu niedrig angegeben worden.

¹¹ Vgl. H. C. UREY u. H. CRAIG, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 36 [1953].

¹² Zum Beispiel F. A. PANETH, *The Origin of Meteorites; HALLEY-Lecture*, Oxford Clarendon Press, 1940.

Modell 3: Die Aktivierungsenergie für die Diffusion im festen Silicat ist für Rb^+ etwas kleiner als für Sr^{2+} (SrSiO_3 ist etwas stabiler). Die Rb-Konzentration wird sich deshalb etwas rascher ausgleichen zwischen verschiedenen Phasenbereichen, soweit diese nicht in thermodynamischem Gleichgewicht sind. Freilich ist die Diffusionskonstante bei 300°C in der Größenordnung $\sim 10^{-25}\text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹³ und es gibt noch keinen experimentellen Hinweis, daß Diffusion die Zeitregistrierung bei der Rb-Sr-Methode fälschen könnte. Außerdem kann man diese Möglichkeit ebenfalls durch eine repräsentative Probenahme umgehen.

Unter den angegebenen Bedingungen besitzen Modell 1 und 2 die zur Interpretation der Altersbestimmungen nötigen Kriterien. Die Proben müssen nun so ausgewählt werden, daß diese erfüllt sind.

3. Die ^{87}Rb - ^{87}Sr -Methode

Der Rb-Zerfall wurde von HAHN, STRASSMANN und WALLING¹⁴ in Zusammenarbeit mit MATTAUCH¹⁵ zum ersten Mal 1937 zur Altersbestimmung eines Lepidolithen eingesetzt. Seit 1947 hat AHRENS¹⁶ verschiedene Mineralien datiert mit Hilfe optischer Bestimmung von Mutter- und Tochterelement. L. T. ALDRICH und Mitarb. sowie TOMLINSON und DAS GUPTA¹⁷ verwendeten die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse für diese Bestimmungen, erhöhten die Genauigkeit damit beträchtlich und erweiterten den Anwendungsbereich auf Proben, die neben radiogenem erhebliche Mengen gewöhnliches Sr enthielten. ALDRICH, DOAK und DAVIS¹⁸ entwickelten Ionentauschentrennungen für die aufgeschlossenen Mineralien, die eine genügende Reinheit der isolierten Elemente für die Oberflächenionisation im Massenspektrometer lieferten.

Bei Meteoriten sind die Verhältnisse insofern verschieden, als der Rb-Gehalt von der Ordnung 10^{-6} g/g , der Sr-Gehalt 10^{-5} g/g beträgt und somit nur ein kleiner Effekt in der ^{87}Sr -Häufigkeit zu erwarten ist.

Eine Aufschluß- und Aufarbeitungsmethode ist entwickelt worden, die völlig verunreinigungsfrei durchführbar ist¹⁹. Die quantitative Bestimmung von Rb und Sr erfolgt mit der Isotopenverdünnungsanalyse, der einzigen Methode, die bei Proben der Ordnung 10^{-7} g auf etwa $\pm 2\%$ genau ist²⁰.

Während diese Arbeit im Gange war, erwähnte ein Bericht von HERZOG und Mitarb. Vorarbeiten über ähnliche Untersuchungen²¹. Ich möchte hier Dr. L. F. HERZOG danken, daß er für diese Messungen einige mg ^{87}Rb -angereichertes Rb zur Verfügung gestellt hat.

4. Wahl der Proben

Die Anwendung der unter 2. diskutierten Modelle erfordert eine sorgfältige Probenwahl. Chondrite sind die häufigsten Steinmeteorite und die Diskussion von Analysendaten durch UREY und CRAIG¹¹ zeigt, daß es recht konstant zusammengesetzte Körper sind mit Ausnahme ihrer Unterteilung in zwei Gruppen. Weiterhin folgen die atomaren Häufigkeiten in Chondriten denjenigen der nichtflüchtigen Elemente der Sonne recht gut²². Es handelt sich demnach um Körper, die eine relativ wenig differenzierte chemische Zusammensetzung aufweisen und daher eine wichtige Rolle spielen zur Schätzung kosmischer Häufigkeiten chemischer Elemente (vgl. ²³). EDWARDS und UREY haben in ausführlichen Untersuchungen gefunden²⁴, daß die Natrium- und Kalium-Konzentration der Chondrite nur um etwa $\pm 20\%$ variiert. Ähnliche Konstanz finden die gleichen Autoren sowie PINSON, AHRENS und FRANCK²⁵ bei den Rb-Werten. Die Wahl eines normalen Chondriten als Untersuchungsobjekt ist deshalb ange-

¹³ W. GENTNER, R. PRÄG u. F. SMITS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 11 [1953] geben $D=10^{-19}\text{ cm}^2/\text{sec}$ für Argon in Sylvin bei 20°C ; H. H. UHLIG, *ibid.* **6**, 282 [1954] berechnet für Fe in metallischem Eisen Werte von D bis $10^{-30}\text{ cm}^2/\text{sec}$ für 20°C .

¹⁴ O. HAHN, F. STRASSMANN u. E. WALLING, *Naturwiss.* **25**, 189 [1937]; vgl. *Forsch. u. Fortsch.* **18**, 1 [1942].

¹⁵ J. MATTAUCH, *Naturwiss.* **25**, 189 [1937].

¹⁶ L. H. AHRENS in H. FAUL ed: *Nuclear Geology*, John Wiley and Sons, New York 1954, p. 331 ff.

¹⁷ L. T. ALDRICH, *Geol. Soc. Amer.* 65th Ann. Meetg. 1952; L. T. ALDRICH u. G. L. DAVIS, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64**, 379 [1953]; R. H. TOMLINSON u. A. K. DAS GUPTA, *Canad. J. Chem.* **31**, 909 [1953].

¹⁸ L. T. ALDRICH, J. R. DOAK u. G. L. DAVIS, *Amer. J. Sci.* **251**, 877 [1953].

¹⁹ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

²⁰ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

²¹ L. F. HERZOG, W. H. PINSON, M. M. BACKUS, L. STRICKLAND u. P. M. HURLEY, *Ann. Progr. Rep.* 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

²² A. UNSÖLD, *Z. Astrophys.* **24**, 306 [1948]; W. J. CLAAS, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **52**, 518 [1951]; M. MINNAERT: *The Sun*, G. P. KUIPER ed., University of Chicago Press 1953.

²³ H. C. UREY u. H. E. SUESS, *Rev. Mod. Phys.*, im Druck.

²⁴ G. EDWARDS u. H. C. UREY, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 155 [1955]; G. EDWARDS, *ibid.* **8**, 292 [1955].

²⁵ W. H. PINSON, L. H. AHRENS u. M. L. FRANCK, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 251 [1953].

bracht und zudem wenig kritisch. Es wurde „Forest City“ (FC), ein breccierter, sphärischer Bonzit-Chondrit, gewählt, der schon mit anderen Methoden datiert ist²⁶.

Unter den Chondriten wird man kaum Objekte finden, die zur Auswertung für eine Altersbestimmung genügend verschiedene Rb/Sr-Verhältnisse besitzen. Diesen gegenüber zeichnen sich jedoch Achondrite durch ein über 10-mal größeres Ca/Na- oder K-Verhältnis aus¹¹, was eine entsprechende Änderung im Rb/Sr-Verhältnis erwarten läßt. Die Achondrite sind nicht so einheitlich zusammengesetzt, so daß die Wahl der zweiten Probe schwieriger zu treffen ist. Wir haben „Pasamonte“ (Pe), einen basaltischen Eucrit-Achondrit, gewählt²⁷. Die beiden mineralogisch gut unterscheidbaren Fraktionen — eine harte, graue Pe 1 und eine weiche, weiße Matrix Pe 0, ermöglichen unabhängige Bestimmungen, die sich allerdings nicht zu einer Altersbestimmung verwenden ließen. Die dritte Probe, „Bustee“, ein chondritischer Enstatit-Achondrit, Bustit²⁸, interessierte uns deswegen, weil sie große Mengen CaS enthält, in dem aus geochemischen Gründen eine starke Abreicherung der Alkalimetalle erfolgt sein muß. Das darin gefundene Sr sollte deshalb praktisch kein radiogenes ⁸⁷Sr enthalten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Isotopenverdünnungsanalysen ergeben folgende Daten (über die experimentelle Durchführung vgl. 20).

	$\mu\text{g Sr/g}$	$\mu\text{g Rb/g}$	Atomares Verhältnis Rb/Sr
Forest City	$11,97 \pm 0,26$	$3,91 \pm 0,06$	0,3354
Pasamonte 0	$94,7 \pm 1,8$	$0,500 \pm 0,05$	0,00542
Pasamonte 1	$89,5 \pm 1,7$	$0,658 \pm 0,07$	0,00755

Tab. 1.

Die Konzentrationen x von ⁸⁷Sr werden folgendermaßen gefunden:

²⁶ Als Fallprobe erhalten von H. H. NININGER, American Meteorite Museum, Winslow, Arizona.

²⁷ Als Fallprobe No. 197.68 ebenfalls von H. H. NININGERS Museum.

²⁸ Eine kleine Probe wurde von Dr. CLIFFORD FRONDEL, Mineralogical Museum der Harvard University, überlassen.

²⁹ I. GEESE-BÄHNISCH, Z. Phys. **142**, 565 [1955].

³⁰ I. GEESE-BÄHNISCH u. E. HUSTER, Naturwiss. **41**, 495 [1954].
Ich danke Herrn Dr. E. HUSTER, Marburg, bestens für die

Forest City	(FC 013)	$7,348 \pm 0,02$	$\% \text{ } ^{87}\text{Sr}$
Pasamonte	(Pe 0)	$6,775 \pm 0,02$	
	(Pe 1)	$6,745 \pm 0,02$	
Bustee		$6,740 \pm 0,02$	
„Normales“ Sr		$7,030 \pm 0,02$	

Die letztgenannte Probe stammt von General Chemical Co. New York, C. P. Lot 10, Sr CO₃; wahrscheinlich aus Strontianit hergestellt.

Mit den Gln. (3) und (4) lassen sich die beiden Unbekannten x_0 und $t - t_0$ aus den entsprechenden Beziehungen für FC und den beiden Pe-Resultaten ermitteln.

	x_0	$(t - t_0) \cdot T_{1/2}$
FC — Pe 0	$6,764 \pm 0,03$	$0,0937 \pm 0,006$
FC — Pe 1	$6,726 \pm 0,03$	$0,0995 \pm 0,006$

Die Halbwertszeit von ⁸⁷Rb ist kürzlich von GEESE-BÄHNISCH²⁹ neu bestimmt und eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen älterer Bestimmungen angegeben worden³⁰. Aus den Messungen von Frau GEESE ergibt sich folgender Wert

$$T_{1/2} = (4,3 \pm 0,3 \text{ } ^{-0,2}) \cdot 10^{10} \text{ a.}$$

WETHERILL, ALDRICH und DAVIS haben mit der ⁴⁰K-, ⁴⁰A- und der ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr-Methode vergleichende Altersbestimmungen an Lepidolithen durchgeführt³¹. Die Rb-Sr-Alter sind dabei mit dem bisherigen „Standard“-Wert der Halbwertszeit von $6,0 \cdot 10^{10}$ a systematisch um 14–23% höher, während Vergleichsmessungen mit den U-Pb- und Th-Pb-Methoden an einem Monazit der gleichen Lokalität das K-A-Alter bestätigen. Eine weitere Untersuchung von WETHERILL, TILTON, DAVIS und ALDRICH³² an Glimmern und Uraniniten bzw. Zirkonen der gleichen Pegmatite ergeben Abweichungen der Rb-Sr-Alter von den U-Pb-Altern von +13% bis +30%. Eine Übereinstimmung mit den wohl genauesten U-Pb-Werten läßt sich erzielen mit einer Halbwertszeit von ⁸⁷Rb von

$$T_{1/2} = (4,9 \pm 0,3 \text{ (?)}) \cdot 10^{10} \text{ a,}$$

den wir als geologischen Wert bezeichnen. Mit den drei Halbwertszeiten ergeben sich die folgenden Alter für unsere Messung.

Diskussion dieser Resultate sowie für die Möglichkeit, vor deren Erscheinen Einsicht in die Arbeit von Frau GEESE zu nehmen.

³¹ G. W. WETHERILL, L. T. ALDRICH u. G. L. DAVIS, Meetg. Amer. Phys. Soc. Chicago 1954, Comm. Y 3.

³² G. W. WETHERILL, G. R. TILTON, G. L. DAVIS u. L. T. ALDRICH, Meetg. Amer. Geol. Soc., Washington, April 1955, Comm. 36; zudem L. T. ALDRICH u. Mitarb., Ann. Rep. DTM 1953/54, p. 55–62.

	Halbwertszeit $\cdot 10^{10}$ a	Alter $\cdot 10^9$ a	
		FC/Pe 0	FC/Pe 1
Zählrohrmessung (ältere)	5,83*	5,46	5,80
geologischer Wert	4,9	4,59	4,87
neuer Zählrohrwert	4,3	4,03	4,28

* Dieser Wert ist ein gewogenes Mittel älterer Zählrohrmessungen³³.

Vergleicht man die ^{87}Rb - ^{87}Sr -Alter mit denjenigen der besten Messungen mit anderen Methoden an Steinmeteoriten, so zeigt es sich, daß der ältere Standard-Wert der $T_{1/2}$ damit nicht vereinbar ist.

Autoren	Methode	Probe	Alter 10^9 a
PATTERSON ³	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Forest City	4,5
		Modoc	4,4
		Nuevo Laredo	4,6
WASSERBURG ⁵ und HAYDEN	$^{40}\text{K}-^{40}\text{A}$	Forest City	$4,66 \pm 0,2$
		Beardsley	$4,82 \pm 0,2$
SCHUMACHER mit $T_{1/2} = 4,9 \cdot 10^{10}$ a	$^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$	Forest City/	$4,59 \pm 0,4$
		Pasamonte	$4,87 \pm 0,4$

Tab. 2.

Während die GEESEsche Halbwertszeit einen Wert ergibt, der etwas unter der angegebenen Fehlergrenze liegt, so erscheint der geologische etwas zu hoch. Die Unsicherheit unserer Messungen erlaubt aber keine weitergehende Einschränkung der Halbwertszeit. Mit Einbeziehung aller Fehler ergibt sich ein Rb-Sr-Alter von

$$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ a.}$$

Die Messungen PATTERSONS sind wahrscheinlich die zuverlässigsten, da die dabei eingehenden Zerfallskonstanten gut bekannt sind. Bei den $^{40}\text{K}/^{40}\text{A}$ -Bestimmungen wurde von WASSERBURG und HAYDEN ein Gabelungsverhältnis $\lambda_{\text{K}}/\lambda_{\text{B}}$ von 0,085 verwendet³⁴, während neuere Vergleichsmessungen 0,095 bis 0,105 ergeben. Der höchste Wert würde die K-A-Alter auf $4,4 \cdot 10^9$ a erniedrigen.

Kürzlich haben THOMSON und MAYNE⁶ weitere Steinmeteorite mit der $^{40}\text{K}/^{40}\text{A}$ -Methode datiert. Sie benützen aber zu hohe K-Werte und eine Druckmessung für die Argonausbeute (Korrektur für nicht radiogenes ^{40}A wird angebracht), die nicht so

genau ist wie die Isotopenverdünnungsanalyse. EDWARDS³⁵ zeigt, daß bei entsprechender Korrektur die Altersangaben dieser Autoren in den Bereich von über 4 Milliarden Jahren kommen.

REASBECK und MAYNE⁷ führen U,Th-He-Messungen aus an Steinmeteoriten, die Werte liefern von 1,2 bis 3,2 Milliarden Jahren. Da He-Verlust bedeutend wahrscheinlicher ist als Argon-Verlust (kleinere Aktivierungsenergie für He-Diffusion, viel größerer Strahlungsschaden der U,Th- als der K-Desintegration), wäre es wünschenswert, wenn diese Autoren die gleichen Meteorite, die in Chicago mit drei verschiedenen Zerfallsschemata datiert worden sind, mit ihrer Methode untersuchen würden.

Gegenwärtig läßt sich an Hand der wenigen Messungen noch nicht entscheiden, ob die Chondrite ein ebenso konstantes „Alter“ haben wie sie eine uniforme chemische Zusammensetzung aufweisen.

Da im wesentlichen Übereinstimmung besteht zwischen den Pb-Pb-, den K-A- und den Rb-Sr-Altern, ist folgende Aussage über das verwendete Modell der Auswertung dieser Messungen möglich:

Der „Zeitpunkt“ des Differenzierungsprozesses, der Pasamonte von Forest City verschieden werden ließ, fällt innerhalb der Fehlergrenze zusammen mit demjenigen der „letzten Kristallisation“ von Forest City (und den anderen Meteoriten der Übersicht). Wir sind also berechtigt, Modell 1 anzuwenden und diesen Differenzierungsvorgang als mit der Entstehung der Meteorite zusammenhängend anzusehen.

Die kosmologische Bedeutung dieser Altersbestimmungen ist von UREY³⁶ diskutiert worden. Sie sind als das Alter des Sonnensystems aufzufassen. Damit ergeben sie auch einen unteren Grenzwert für das Alter des Universums, womit nichts ausgesagt wird, ob dieses begrenzt oder unendlich ist oder ob es überhaupt sinnvoll ist, dem Universum ein Alter zuzuordnen³⁷.

Die ^{87}Sr -Messungen an Pasamonte und Bustee ergeben einen Wert für die primordiale ^{87}Sr -Häufigkeit von $x_0 = 6,75 \pm 0,03\%$. Dieser wird wenig beeinflusst durch die Unsicherheit in der Halbwertszeit, wie Abb. 1 zeigt. Auf dieser ist der ^{87}Sr -Gehalt

³³ Ich danke Herrn Dr. HARO VON BUTTLAR für eine Diskussion dieser Messungen.

³⁴ G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Phys. Rev. **93**, 645 [1954]; Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 51 [1955]. — Vgl. W. GENTNER u. W. KLEY, Z. Naturforschg. **10a**, 832 [1955].

³⁵ G. EDWARDS, Geochim. Cosmochim. Acta **8**, 292 [1955].

³⁶ H. C. UREY, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **41**, 127 [1955]; Nature, Lond. **175**, 321 [1955].

³⁷ Vgl. die Diskussionen im Heft No. 19 des British J. for the Phil. of Science: **5**, 179–252 [1954].

als Funktion des Rb/Sr-Verhältnisses R für die gemessenen Meteorite aufgetragen. Nehmen wir an, daß die Erde mit den Meteoriten kogenetisch ist, wie es die $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse an gewöhnlichem Blei⁹ wahrscheinlich erscheinen lassen, und setzen wir voraus, daß der in Sedimenten heute ge-

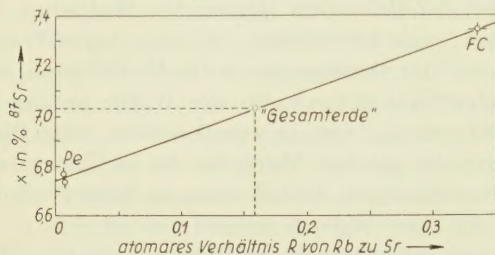


Abb. 1. Diagramm der Funktion: $x = b/a \cdot R + x_0$, wobei $1/a = 1 - x_0$, $b = 0,2785 (e^{\lambda(t-t_0)} - 1)$.

Alle Materialien, die mit den Meteoriten kogenetisch sind und ihr Rb—Sr-Inventar nicht verändert haben, liefern x , R -Wertepaare, die Punkte dieser Geraden sind. Unter der Annahme, daß der ^{87}Sr -Gehalt des Meerwassers einen Mittelwert darstellt für das gesamte Sr-Inventar der am Kreislauf beteiligten Erdschichten, erhält man den dafür gültigen R -Wert.

messene Wert von 7,03% ^{87}Sr für die ganze Erde charakteristisch ist, so ergibt Abb. 1 ein Rb/Sr-Verhältnis von 0,16. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von SUESS und UREY²³ geschätzten Wert von 0,18 für das kosmische Häufigkeitsverhältnis dieser Elemente (vgl.³⁸).

Herrn Prof. HAROLD C. UREY danke ich bestens für die unvergeßliche Gastfreundschaft in seinen Laboratorien sowie für anregende Diskussion und Hinweise. Herr Prof. MARK G. INGRAM hat mich in die Technik der Oberflächenionisation eingeführt und sein hervorragendes Massenspektrometer, Physics Department, ECKHARDT-Hall, University of Chicago, für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Ich möchte ihm dafür und für sein Interesse herzlich danken. — Mein USA-Aufenthalt ist durch die Schweizerische „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ ermöglicht worden, der ich zu vielem Dank verpflichtet bin.

³⁸ Vgl. Rb/Sr-Werte von L. F. HERZOG u. W. H. PINSON, Meetg. Amer. Geol. Soc. Washington 1955, Comm. 31; Rb/Sr=0,2 als „Kosmisches Verhältnis“.

BERICHTIGUNG

Auf Seite 211, linke Spalte, 8. Zeile unter Tab. 2.
lies: $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^9$ a.

